

# REINHARD W. HOFFMANN

Fragmentierung von Azoverbindungen, III<sup>1, 2)</sup>

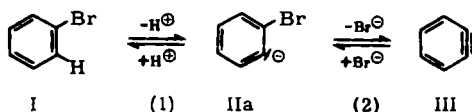
## Protonierung und Halogenid-Abspaltung der 2-Halogen-phenyl-Anionen in Äthanol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. Juli 1964)

Die Konkurrenzkonstante zwischen Protonierung des 2-Brom-phenyl-Anions (IIa) und Bromid-Abspaltung aus IIa zu Dehydrobenzol (III) ist in äthylat-äthanolischem Medium von der Erzeugungsweise von IIa — durch Fragmentierung von Arylazocarbonyl-Verbindungen, Spaltung von Aryl-tosyl-hydrazinen und Oxydation von Arylhydrazinen — unabhängig. Aus dieser Konkurrenzkonstante und denen für andere Halogenide lassen sich die relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten der Halogenide aus den 2-Halogen-phenyl-Anionen (II) und die relative Lage des Gleichgewichts zwischen II und Dehydrobenzol bestimmen.

Das 2-Brom-phenyl-Anion (IIa) ist die Zwischenstufe des Gleichgewichtssystems, das Brombenzol (I) mit Dehydrobenzol (III) verbindet<sup>3)</sup>; IIa entsteht sowohl durch Metallierung von I als auch durch Bromid-Anlagerung an III.



Eine indirekte Bestimmung der Konkurrenz zwischen den Weiterreaktionen von IIa, nämlich der Protonierung zu I (Reaktionsweg (1)) und der Bromid-Abspaltung zu III (Reaktionsweg (2)) ist aus der Größe des H/D-Isotopeneffektes bei der Metallierung von I (ein *ortho*-ständiges Deuterium anstelle von H) möglich. So errechneten ROBERTS<sup>4)</sup> und DUNN<sup>5)</sup>, daß das 2-Chlor-phenyl-Anion in flüss. Ammoniak bei Gegenwart von Amid eineinhalb- bzw. sechsmal schneller protoniert wird, als es ein Chlorid-Ion verliert.

Wenn man sich aber ein direktes Bild davon verschaffen möchte, in welchem Ausmaß IIa über die Reaktionswege (1) oder (2) reagiert, ist es wenig sinnvoll, von I oder III auszugehen, da stets das Ausgangsmaterial zugleich eines der zu bestimmenden Produkte ist. Es ist vielmehr zweckmäßig, IIa auf einem dritten Weg zu erzeugen, so daß dann das Verhältnis der Brombenzol- zu der Bromid-Ionen-Ausbeute direkt die Konkurrenzkonstante der Reaktionen (1) und (2) angibt.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **97**, 2763 [1964].

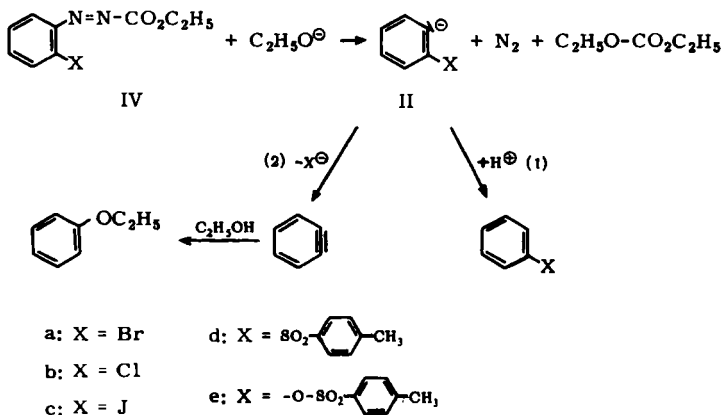
<sup>2)</sup> II. Mitteil.: R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **97**, 2772 [1964].

<sup>3)</sup> G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **95**, 2729 [1962].

<sup>4)</sup> J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS JR. und L. A. CARLSMITH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 601 [1956].

<sup>5)</sup> G. E. DUNN, P. J. KRUEGER und W. RODEWALD, Canad. J. Chem. **39**, 180 [1961].

Vorzüglich dazu geeignet ist die Fragmentierung von Arylazocarbonyl-Verbindungen<sup>1, 2)</sup>, die schon durch Einwirkung schwacher Basen, wie Alkoholat oder Diäthylamin zum 2-Brom-phenyl-Anion (IIa) führt. Unter diesen Bedingungen ist entstandenes



Brombenzol stabil, Dehydrobenzol wird dabei vom Lösungsmittel Äthanol zu Phenetol abgefangen. Die für die Bestimmung der Konkurrenzkonstanten relevanten Ausbeuten der Fragmentierung von Arylazocarbonyl-Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

#### WEITERE WEGE ZUM 2-BROM-PHENYL-ANION

Das Verhalten von IIa sollte auch über einen weiten Bereich von Erzeugungsmethoden von der Art der letzteren unabhängig sein. Außer den genannten Fragmentierungen, die wahrscheinlich über ein Aryldiimid ablaufen<sup>6)</sup>, sollten folglich andere Methoden, die das 2-Brom-phenyldiimid freisetzen, letztlich zu IIa führen. Als Zugangswege zu Aryldiimiden kommen die alkalische Spaltung von Tosylhydrazinen<sup>7)</sup>, die Desaminierung nach NICKON<sup>8)</sup>, die Dehydrierung von Arylhydrazinen in polaren Solventien<sup>9)</sup> sowie die Spaltung von Azo-phosphonium-Salzen<sup>10)</sup> in Betracht.

Das *N-p-Toluolsulfonyl-N'-[2-brom-phenyl]-hydrazin* (V) wurde durch Kuppelung von 2-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit *p*-toluolsulfinsäurem Natrium zum *N-p-Toluolsulfonyl-N'-[2-brom-phenyl]-diimid* (70%) und anschließende Reduktion mit Zink/Eisessig (83%) dargestellt. Da die Spaltung von V schon bei einem Syntheserversuch aus *p*-Toluolsulfochlorid mit überschüssigem 2-Brom-phenylhydrazin von

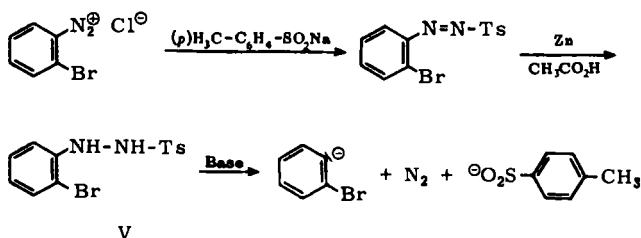
<sup>6)</sup> Die Fragmentierung von IVa sowie von [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid bedarf offensichtlich eines Protons, denn in aprotischen Lösungsmitteln ließ sich weder durch Einwirkung von Lithiumdiäthylamid, Cyclopentadienyl-natrium, Natriumthiophenolat noch von Triäthylamin eine Stickstoff-Entwicklung erreichen.

<sup>7)</sup> R. ESCALES, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 896 [1885]; H. LIMPRICHT, ebenda **20**, 1238 [1887]; A. ANGELI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. (V) **18**, I, 322 [1909].

<sup>8)</sup> A. NICKON und A. SINZ, J. Amer. chem. Soc. **82**, 753 [1960]; A. NICKON und A. S. HILL, ebenda **86**, 1152 [1964].

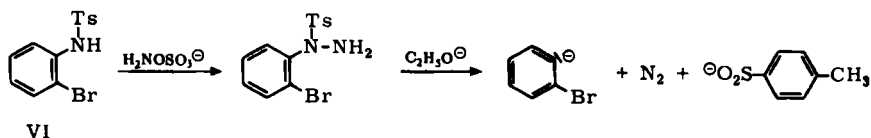
<sup>9)</sup> F. D. CHATTAWAY, J. chem. Soc. [London] **93**, 270 [1908]; D. J. CRAM, J. S. BRADSHAW, W. LWOWSKI und G. R. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2832 [1962]; D. J. CRAM und J. S. BRADSHAW, ebenda **85**, 1108 [1963].

<sup>10)</sup> L. HORNER und H. STÖHR, Chem. Ber. **86**, 1073 [1953]; W. RIED und H. APPEL, Liebigs Ann. Chem. **646**, 82 [1961].

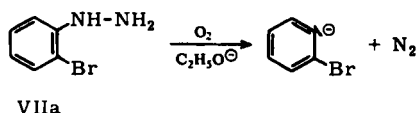


letzterem ausgelöst wurde, ist es nicht verwunderlich, daß die Einwirkung von äthanolischem Natriumäthylat bei 45° auf V innerhalb von 4 Stdn. 80% Stickstoff erbrachte. Die weiteren Produkte sind in Tab. 1 aufgeführt. Auch mit Lithiumdiäthylamid/Diäthylamin ließ sich bei 40° eine Spaltung erreichen, die zu 70% Stickstoff, 33% Brombenzol und zu 10% Diäthylanilin als Dehydrobenzol-Folgeprodukt führte.

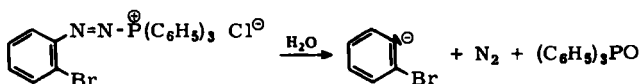
Die Desaminierung des 2-Brom-N-[*p*-toluolsulfonyl]-anilins (VI) mit Hydroxylamin-*O*-sulfonat<sup>6)</sup> in siedender äthanol. Natriumäthylatlösung erbrachte nur 1% Brombenzol und etwa 0.1% Phenetol.



Ergiebiger war dagegen die Oxydation von 2-Brom-phenylhydrazin (VIIa) mit Sauerstoff in Gegenwart von Natriumäthylat, die zu 74% Brombenzol, 7% Bromid-Ionen und 1.5% Phenetol führte.



Die intermediäre Erzeugung des [2-Brom-benzolazo]-triphenyl-phosphoniumchlorids wurde durch Kuppeln einer äthanol. Lösung von 2-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit Triphenylphosphin erreicht<sup>10)</sup>, wobei sich sofort 67% Stickstoff entwickelten.



Aufgrund des sauren Reaktionsmediums erhielt man nur 70% Brombenzol. Phenetol war nicht nachzuweisen, da IIa offensichtlich in saurer Lösung ausschließlich protoniert wird und kein Dehydrobenzol mehr bildet<sup>1, 2, 15a)</sup>.

#### KONKURRENZ ZWISCHEN PROTONIERUNG UND HALOGENID-ABSPALTUNG AUS II

Um aus den Daten der Tab. 1 die Konkurrenzkonstanten für die Folgereaktionen des 2-Brom-phenyl-Anions (IIa) über die Wege (1) oder (2) zu erhalten, muß man prüfen, wie weit die angegebenen Ausbeuten ein Maß für den Reaktionsablauf sind. Die Produktausbeuten können nur dann als Grundlage für die Konkurrenzkonstante herangezogen werden, wenn die Folgereaktionen von IIa unter den angewandten Bedingungen irreversibel sind. Da Brombenzol von Natriumäthylat nicht metalliert

Tab. 1. Folgeprodukte des 2-Brom-phenyl-Anions (IIa) in äthylat-äthanolischem Medium

|    | Substrat | Äquiv.<br>NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Temp. | % Ausbeute |                 |                                     | ArBr<br>Br <sup>⊖</sup> |
|----|----------|--------------------------------------------|-------|------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|
|    |          |                                            |       | ArBr *)    | Br <sup>⊖</sup> | ArOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> *) |                         |
| 1  |          | 0.5                                        | 40°   | 76         | 7.1             | 3.4                                 | 11                      |
| 2  |          | 5.5                                        | 40°   | 71         | 7.4             | 5.3                                 | 10                      |
| 3  |          | 0.5                                        | 40°   | 82         | 7.9             | 7.0                                 | 10                      |
| 4  |          | 0.5                                        | 20°   | 88         | 6.9             | 2.0                                 | 13                      |
| 5  |          | 0.5                                        | 78°   | 61         | 6.0             | 7.1                                 | 10                      |
| 6  |          | 1.0                                        | 45°   | 78         | 9.0             | 2.5                                 | 9                       |
| 7  |          | 60                                         | 70°   | 1          | ...             | 0.1                                 | (10)                    |
| 8  |          | 3.4                                        | 50°   | 74         | 7.0             | 1.5                                 | 11                      |
| 9  |          | 1.2                                        | 20°   | 47         | 5.6             | 2.0                                 | 8                       |
| 10 |          | 1.0                                        | 20°   | 46         | 3.6             | 2.5                                 | 13                      |
| 11 |          | 2.8                                        | 50°   | 74         | 8.5             | 5.8                                 | 9                       |
| 12 |          | 2.8                                        | 50°   | 70         | 7.0             | 4.0                                 | 10                      |

\*) Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten, relative Genauigkeit  $\pm 5\%$ .

wird, andererseits eine Bromid-Addition an Dehydrobenzol bei den auftretenden Bromid-Konzentrationen nur zu etwa 5% zu erwarten ist<sup>11)</sup>, ist diese Bedingung hinreichend erfüllt. Somit kann die Ausbeute an Brombenzol als Maß für den Reaktionsablauf nach (1) gelten. Für den Ablauf von (2) ist die Bromid-Ionen-Ausbeute die beste Maßzahl aufgrund der Annahme, daß die Bromid-Ionen nur aus IIa entstehen. Man könnte auch die Phenetol-Ausbeute als Kriterium für den Reaktionsablauf nach (2) zugrundelegen, doch setzt dies voraus, daß alles gebildete Dehydrobenzol quantitativ mit dem Lösungsmittel zu Phenetol reagiert. Die häufig beobachtete Diskrepanz zwischen Phenetol- und Bromid-Ausbeute zeigt aber, daß dies nur in wenigen Fällen realisiert wurde.

Der in der letzten Spalte von Tab. 1 aufgeführte Quotient aus Brombenzol- und Bromid-Ausbeute stellt also die Konkurrenzkonstante der Reaktionen (1) und (2) dar. Man sieht, daß IIa in äthylathaltigem Äthanol unabhängig von der Erzeugungsweise rund zehnmal schneller protoniert wird, als es ein Bromid-Ion abspaltet. Da die Protonierung nicht resonanzstabilisierter Carbanionen mit Geschwindigkeitskonstanten von ca.  $10^{10}$  l/Mol sec erfolgt<sup>12)</sup>, muß die Bromid-Abspaltung, die nur um eine Zehnerpotenz langsamer verläuft, eine Geschwindigkeitskonstante von größenordnungsmäßig  $10^{10}$  sec<sup>-1</sup> besitzen. Auf die extrem hohe Abspaltungsgeschwindigkeit des Bromids aus IIa weist auch die Unbeständigkeit des 2-Brom-phenyllithiums selbst bei -100° hin, einer Temperatur, bei der 2-Chlor-phenyl- und 2-Fluor-phenyllithium stabil sind<sup>13)</sup>.

Da der Protonübergang auf das 2-Brom-phenyl-Anion (IIa) wegen des großen  $pK_B$ -Unterschiedes von IIa und Äthylat diffusionskontrolliert ist<sup>14)</sup>, dürfte jede geometrisch günstige Begegnung zwischen Äthanol und IIa zur Bildung von Brombenzol führen. Unter diesen Bedingungen ist der Alkohol und nicht  $C_2H_5OH_2^+$  die wirksame Säure, wodurch verständlich wird, warum eine Erhöhung der Äthylat-Konzentration (vgl. Nr. 2 und 8, Tab. 1) die Konkurrenzkonstante nicht verändert.

Versuchte man dagegen die Protonierung durch die Verringerung der Äthanol-Konzentration zurückzudrängen, indem man die äthylatkatalysierte Zersetzung von [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid in Dioxan/Äthanol (100:3) durchführte, so war der Quotient der Brombenzol- und Bromid-Ausbeute mit 16 nicht wesentlich höher als der in reinem Äthanol erhaltene Wert, doch fiel die Phenetol-Ausbeute auf Null ab. Ohne die Fragmentierung selbst zu unterdrücken<sup>6)</sup>, war eine weitere Erniedrigung der Äthanol-Konzentration im Lösungsmittel nicht möglich.

Erhöht man andererseits die Acidität des Mediums, so sollte sich die  $C_2H_5OH_2^+$ -Konzentration auf die Konkurrenzkonstante auswirken. Die Erzeugung von IIa in neutralem Äthanol gelang durch die Oxydation von 2-Brom-phenylhydrazin (VIIa) mit Phenyl-benzoyl-diimid<sup>15)</sup>. Dabei erhielt man 51% Stickstoff, 14% Brombenzol

<sup>11)</sup> Bei einem molaren Verhältnis von Äthanol zu Bromid am Reaktionsende von ca. 1000 wird jede zehnte entstehende Dehydrobenzol-Molekel wieder in IIa zurückverwandelt<sup>3)</sup>. Da die Bromid-Konzentration während der Reaktion von Null auf den Endwert ansteigt, wird im Mittel nur ein Zwanzigstel des gebildeten III in IIa zurückgeführt.

<sup>12)</sup> R. G. PEARSON und R. L. DILLON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2441 [1953].

<sup>13)</sup> H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2217 [1956] und **79**, 2625 [1957].

<sup>14)</sup> M. EIGEN, Angew. Chem. **75**, 489 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 1 [1964].

<sup>15)</sup> G. PONZIO und G. CHARRIER, Gazz. chim. ital. **39** I, 596 [1909].

und nicht einmal Spuren von Phenetol oder Bromid-Ionen. Somit überwiegt schon im Neutralen die Protonierung von II a die Bromid-Abspaltung aus II a völlig<sup>15a)</sup>. Folglich ist es verständlich, daß bei der Erzeugung von II a in saurem Medium<sup>1,2)</sup> als Folgeprodukt stets nur Brombenzol erhalten wurde.

Die durch Fragmentierung *methylsubstituierter* Arylazocarbonyl-Verbindungen bestimmten Konkurrenzkonstanten (Tab. 1, Nr. 9–12) lassen keinen Einfluß der Methylgruppe erkennen. Die Methylgruppe könnte induktiv die Abspaltung von Bromid aus II a begünstigen, während die Protonierungsgeschwindigkeit als diffusionskontrollierter Prozeß konstant bleiben sollte. Da jedoch die Aktivierungsenergie für die Bromid-Abspaltung sehr klein ist, macht sich der Effekt der Methylgruppe nicht besonders bemerkbar. Derselbe Grund ist wohl auch dafür verantwortlich, daß innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstante festzustellen war (s. Tab. 1, Nr. 4 und 5).

#### RELATIVE ABSPALTUNGSGESCHWINDIGKEITEN DER HALOGENIDE AUS II

Verglichen mit Bromid, sollte sich die unterschiedliche Abspaltungsgeschwindigkeit anderer austretender Gruppen in veränderten Konkurrenzkonstanten ausdrücken. Qualitativ ist die Abstufung der Bildungstendenz von Dehydrobenzol aus II für die einzelnen Halogene schon bekannt: So fanden H. GILMAN und R. D. GORSICH<sup>13)</sup>, daß die thermische Stabilität der II entsprechenden Lithium-Verbindungen in der Reihe  $F > Cl > Br$  abnimmt. Die Untersuchung des H/D-Isotopeneffektes bei der Aminierung von Chlorbenzol bzw. Brombenzol mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak<sup>4)</sup> zeigte ebenfalls, daß  $Br^{\ominus}$  wesentlich rascher als  $Cl^{\ominus}$  aus II abgespalten wird. Auch die von BERGSTROM und Mitarbb.<sup>16)</sup> beobachtete Reaktivitätsfolge der Halogenbenzole bei der Aminierung mit Natriumamid in flüss. Ammoniak von  $Br > J > Cl$  ist eine Folge der relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten der Halogenide aus II, wiederum aufgrund der Konkurrenz zwischen Abspaltung von Halogenid und Protonierung. Einen tieferen Einblick ergab dann die Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit von Dehydrobenzol bei der Umsetzung von Arylhalogeniden mit Lithiumpiperidid in Abhängigkeit von der Piperidin-Konzentration<sup>17)</sup>. Diese Befunde stehen alle mit einer qualitativen Abstufung der Abspaltungsgeschwindigkeiten der Halogenide aus II in der Folge  $J > Br > Cl > F$  im Einklang.

Da die Protonierung von II eine diffusionskontrollierte Reaktion ist, sollte deren Geschwindigkeit in erster Näherung von der Natur des vorhandenen Kernsubstituenten unabhängig sein. Somit kann man die Protonierung von II als inneren Zeitstandard benutzen und relativ zu ihr die Abspaltungsgeschwindigkeit der einzelnen Halogene ermitteln, denn dann gibt der Quotient zweier Konkurrenzkonstanten das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeiten der betreffenden Halogene aus II an.

2-Chlor-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVb) und 2-Jod-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVc) wurden, ausgehend von 2-Chlor-<sup>18)</sup> und 2-Jod-phenylhydrazin<sup>19)</sup>, in Analogie zu 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVa)<sup>1)</sup> dargestellt und in gleicher Weise wie IVa mit einem halben Äquivalent Natriumäthylat in Äthanol<sup>1)</sup> zersetzt. Die neben vergleichbaren Stickstoff- und Diäthylcarbonat-Mengen erhaltenen

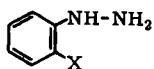
<sup>15a)</sup> *Anm. b. d. Korr.*: Nach den Arbeiten von S. G. COHEN und J. NICHOLSON, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3892 [1964], kann dieser Effekt auf einem pH-abhängigen (D. J. CRAM und J. S. BRADSHAW<sup>9)</sup>) Übergang vom heterolytischen Zerfall des 2-Brom-phenyldiimids zu einer homolytischen Zersetzung beruhen.

<sup>16)</sup> F. W. BERGSTROM, R. E. WRIGHT, C. CHANDLER und W. A. GILKEY, J. org. Chemistry **1**, 170 [1936].

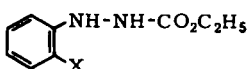
<sup>17)</sup> R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **92**, 192 [1959].

<sup>18)</sup> C. WILLGERODT, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1660 [1891].

<sup>19)</sup> M. BUSCH und E. MEUSSDÖRFFER, J. prakt. Chem. [2] **75**, 137 [1907].



VII



VIII

a: X = Br

b: X = Cl

c: X = J

d: X = Ts

e: X = OTs

Ausbeuten an Halogenbenzol, Halogenid-Ionen und Phenetol sind in Tab. 2 aufgeführt. Im Falle von IV b ließen sich weder Chlorid noch Phenetol nachweisen. Die in Tab. 2 angegebene Nachweisgrenze ist mit 0.3 % hoch angesetzt.

Tab. 2. Ausbeuten bei der Fragmentierung von 2-Halogen-benzolazocarbonsäure-äthylestern (IV) mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

| Halogen<br>X     | $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ | % Ausbeute<br>$\text{X}^\ominus$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ | $\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}{\text{X}^\ominus}$ | relat.<br>Abspalt.-<br>Geschw. |
|------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Cl               | 67                             | <0.3                             | <0.3                                        | >200                                                    | <2                             |
| Br <sup>1)</sup> | 76                             | 7.1                              | 3.4                                         | 11                                                      | 40                             |
| J                | 72                             | 17                               | 13.5                                        | 4.2                                                     | = 100                          |

Aus den Konkurrenzkonstanten zwischen Protonierung und Halogenid-Abspaltung aus II wurden die in der letzten Spalte der Tab. 2 angegebenen relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten errechnet, wobei diejenige von Jodid willkürlich zu 100 festgesetzt wurde.

Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß Jodid-Ionen *zweieinhalbmals* schneller als Bromid-Ionen, letztere mindestens *zwanzigmal* schneller als Chlorid-Ionen aus II abgespalten werden. Diese Werte sind mit den oben zitierten qualitativen Befunden in guter Übereinstimmung, wie auch mit der relativen Abspaltungsgeschwindigkeit der Halogene bei  $\text{S}_{\text{N}}1$ - und  $\text{E}1$ -Reaktionen, für die C. K. INGOLD<sup>20)</sup> folgende Daten angibt: Jodid 1.5–4.5 mal schneller als Bromid, dieses 25–60 mal schneller als Chlorid.

Neben Halogeniden könnten auch *p*-Toluolsulfonat oder *p*-Toluolsulfonat als nucleofuge Gruppen fungieren. 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-phenylhydrazin wurde zu 35 % aus 2-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfon über die 2-Amino-Verbindung gewonnen.

Kondensation mit Chlorameisensäure-äthylester und anschließende Oxydation mit Bleitetraacetat erbrachte 62 % 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-benzolazocarbonsäure-äthylester (IV d). Die Zersetzung mit Natriumäthylat ergab jedoch neben 81 % Stickstoff, 53 % Diäthylcarbonat und 84 % 4-Methyl-diphenylsulfon kein Phenetol oder *p*-Toluolsulfonat. In Übereinstimmung mit früheren Befunden<sup>21)</sup> zeigt also II d keine Tendenz zur Abspaltung von *p*-Toluolsulfonat.

Wesentlich leichter tritt dagegen der *p*-Toluolsulfonat-Rest aus II e aus; [2-Bromphenyl]-*p*-toluolsulfonat ergibt mit Butyllithium schon bei  $-70^\circ$  glatt Dehydrobenzol<sup>22)</sup>.

<sup>20)</sup> Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 339, G. Bell & Sons Ltd., London 1953.

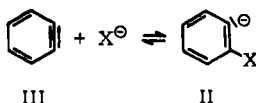
<sup>21)</sup> W. E. TRUCE und M. F. AMOS, J. Amer. chem. Soc. 73, 3013 [1951]; H. GILMAN und D. L. ESMAY, ebenda 75, 278 [1953]; J. F. BUNNETT und T. K. BROTHERTON, ebenda 78, 6265 [1956]; G. KÖBRICH, Chem. Ber. 92, 2981 [1959].

<sup>22)</sup> G. WITTIG und K. GROHMANN, unveröffentlicht.

Das wie üblich dargestellte 2-[*p*-Toluolsulfonyloxy]-phenylhydrazin lieferte sowohl bei der Kondensation mit Chlorameisensäure-äthylester wie bei der anschließenden Oxydation nur ölige unreine Substanzen. Die Zersetzung des rohen, roten IVe ergab neben 57% Stickstoff, 44% Diäthylcarbonat und 49% Phenyl-*p*-toluolsulfonat auch 0.9% Phenetol. Doch ist letzteres wahrscheinlich nicht über Dehydrobenzol entstanden, da Phenyl-*p*-toluolsulfonat unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls 1% Phenetol liefert<sup>23)</sup>, wie ein Kontrollexperiment zeigte. Somit konnte auch in diesem Fall die Abspaltung von *p*-Toluolsulfonat aus IIe nicht mit der Protonierung zu Phenyl-*p*-toluolsulfonat konkurrieren.

#### DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN DEHYDROBENZOL UND II

Nachdem nun die relativen Abspaltungsgeschwindigkeiten der Halogenide aus II bei 40° in Äthanol bestimmt wurden, kann man weitere Aussagen über die Lage des Gleichgewichts in Abhängigkeit von der Natur des Halogens machen, da die relativen



Anlagerungsgeschwindigkeiten verschiedener Halogenide an III bei 20° bekannt sind<sup>3)</sup>. Nimmt man an, daß für alle Halogenide ein ähnlicher Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens entweder für die Hin- oder Rück-Reaktion gilt, kann man die *relative Größe der Gleichgewichtskonstanten* für die einzelnen Halogene abschätzen. Setzt man die Gleichgewichtskonstante für X = Br gleich 1, so erhält man:

$$K_{\text{J}} = 3.2 \pm 0.7; K_{\text{Br}} = 1; K_{\text{Cl}} > 2.5$$

Das Gleichgewicht liegt also für Brom am weitesten auf der Seite des Dehydrobenzols.

Die relativen Additionsgeschwindigkeiten der Halogenide an III<sup>3)</sup> wurden bestimmt, indem 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd in einer Äthanol-Lösung äquimolarer Mengen von Lithium-halogeniden zu Dehydrobenzol (III) zersetzt wurde. Da neutrales Äthanol als Reaktionsmedium diente, wurden alle einmal gebildeten 2-Halogen-phenyl-Anionen (II) quantitativ zu den Halogenbenzolen protoniert, denn die rückläufige Halogenid-Abspaltung findet im Neutralen nicht statt (s. oben). Die erhaltenen Ausbeuten an Jodbenzol, Brombenzol und Chlorbenzol spiegeln also direkt die relative Anlagerungsgeschwindigkeit der Halogenide an III wider. Lediglich eine konkurrierende nucleophile Substitution eines Halogenids durch ein anderes auf der Zwischenstufe II könnte diese Interpretation verfälschen. Dies erscheint nicht ausgeschlossen, nachdem kürzlich gezeigt wurde, daß eine nucleophile Substitution von Halogeniden in  $\alpha$ -Halogen-Zink-<sup>24,25)</sup>,  $\alpha$ -Halogen-Aluminium-<sup>25)</sup> und  $\alpha$ -Halogen-Lithium-Verbindungen<sup>26)</sup> leicht zu realisieren ist.

Eine derartige Verdrängung sollte am ehesten mit Jodid als nucleophilem Agens und Bromid als austretender Gruppe zu beobachten sein. Deswegen wurde [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid in Gegenwart überschüssigen Natriumjodids mit einem halben Äquivalent Natriumäthylat in Äthanol zersetzt. Neben 89% Benzoesäure-äthylester resultierten 92% Brombenzol und

<sup>23)</sup> J. FERNS und A. LAPWORTH, J. chem. Soc. [London] **101**, 279 [1912].

<sup>24)</sup> G. WITTIG und F. WINGLER, Liebigs Ann. Chem. **656**, 18 [1962].

<sup>25)</sup> H. HOBERG, Liebigs Ann. Chem. **656**, 15 [1962].

<sup>26)</sup> W. KIRMSE und B. GRAF V. WEDEL, Angew. Chem. **75**, 672 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 481 [1963].

3.2% Jodbenzol. Alles gebildete Dehydrobenzol wurde also erwartungsgemäß von Jodid zu Jodbenzol anstatt von Äthanol zu Phenetol abgefangen. Da aber die Jodbenzol-Ausbeute nicht merklich höher als die früher erhaltene Phenetol-Ausbeute (Tab. 1, Nr. 4) war, ist kein zusätzliches Jodbenzol durch nucleophilen Austausch auf der Stufe des 2-Brom-phenyl-Anions (IIa) gebildet worden. Dieser Befund erhärtet die seinerzeit bestimmte Nucleophilitätsreihe der Halogenide gegenüber Dehydrobenzol.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G. WITTIG möchte ich auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken. Herrn Dr. M. EIGEN bin ich für eine anregende Diskussion zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. *N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N'*-[2-brom-phenyl]-hydrazin (*V*)

*N*-[*p*-Toluolsulfonyl]-*N'*-[2-brom-phenyl]-diimid: Eine Lösung von 6.9 g (40 mMol) 2-Brom-anilin in 80 ccm halbkonz. Salzsäure wurde mit 3.1 g (45 mMol) Natriumnitrit diazotiert. Nach Zerstören überschüss. Nitrits wurde auf 300 ccm verdünnt, mit Natriumacetat auf pH 5 abgepuffert und bei  $-5^{\circ}$  mit einer Lösung von 40 mMol *p*-toluolsulfinsaurem Natrium in 100 ccm Wasser versetzt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag wurde nach halbstdg. Nachrühren abgesaugt, mit Wasser, verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Aus Acetonitril erhielt man 9.4 g (70%) des Diimids vom Schmp.  $110-112^{\circ}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$  (339.2) Ber. C 46.03 H 3.27 N 8.26 Gef. C 46.28 H 3.32 N 8.25

*Hydrazin V*: 2.00 g (5.9 mMol) des Diimids wurden mit 2.0 g (30 mMol) Zink-Staub in 35 ccm Äthanol und 5 ccm Eisessig 1 Stde. bei  $0^{\circ}$  gerührt. Die entfärbte Mischung wurde filtriert und der Rückstand noch dreimal mit 10 ccm Äthanol ausgekocht. Durch Einrühren der vereinigten Extrakte in 200 ccm Wasser wurden 1.70 g (83%) *V* gefällt. Aus Methanol Schmp.  $147.5-148^{\circ}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$  (341.2) Ber. C 45.76 H 3.84 N 8.21 Gef. C 46.00 H 4.02 N 8.40

*Zersetzung mit Natriumäthylat*: Auf Zugabe von 6 ccm 0.6*n* Natriumäthylat-Lösung zu 1.18 g (3.5 mMol) *V* in 20 ccm absol. Äthanol entwickelten sich innerhalb von 4 Stdn. bei  $45^{\circ}$  80% Stickstoff. Nach Eingießen in 200 ccm Wasser wurde alkalisiert und fünfmal mit Äther extrahiert. Aus der auf 50 ccm eingeeengten wäbr. Phase wurde mit halbkonz. Schwefelsäure die *p*-Toluolsulfinsäure ausgefällt und in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers: 390 mg (72%) *p*-Toluolsulfinsäure vom Schmp.  $84-85^{\circ}$ , ohne Depression mit einem authent. Präparat. In der wäbr. Phase wurden nun 9% Bromid-Ionen nach VOLHARD titriert. Die Ätherphase wurde getrocknet und über eine Kolonne eingeeengt, worauf gaschromatographisch (2 m, Äthylenglykol-bis-[ $\beta$ -cyan-äthyläther],  $123^{\circ}$ , He, 1.0 atü, 75 ccm/Min.) gegen eine Vergleichslösung 78% Brombenzol und 2.5% Phenetol nachgewiesen wurden.

*Zersetzung mit Lithiumdiäthylamid*: Zu einer Lithiumdiäthylamid-Lösung aus 5 mMol Butyllithium und 10 mMol Diäthylamin in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man 1.0 g (3.0 mMol) *V* in 5 ccm des gleichen Solvens. Nach 12 Stdn. bei  $40^{\circ}$  resultierten 70% Stickstoff. Man saugte von 620 mg rohem *p*-toluolsulfinsaurem Lithium ab, rührte in 200 ccm Wasser ein und extrahierte fünfmal mit Äther. Nach dem Trocknen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dem Einengen über eine Kolonne wurden gaschromatographisch (2 m, Silikonöl DC 200,  $191^{\circ}$ , He, 1.9 atü, 80 ccm/Min.) 33% Brombenzol und 10% Diäthylanilin nachgewiesen.

### 2. 2-Brom-*N*-[*p*-toluolsulfonyl]-anilin (*VI*)

Zu 17.2 g (100 mMol) 2-Brom-anilin und 8.0 g (100 mMol) Pyridin in 50 ccm Äther tropfte man bei  $0^{\circ}$  unter Rühren eine Lösung von 19.0 g (100 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ccm

Äther. Nach einer Stde. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Wasser, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Aus Äthanol 27.6 g (85%) *VI* vom Schmp. 96–97°.

$C_{13}H_{12}BrNO_2S$  (326.2) Ber. C 47.86 H 3.68 N 4.29 Gef. C 48.02 H 3.66 N 4.16

**Desaminierung:** In die heiße Lösung von 7 g Natrium in 150 ccm Äthanol wurden unter Rühren zunächst 1.63 g (5.0 mMol) *VI*, dann portionsweise während 30 Min. 11.3 g (100 mMol) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* eingetragen, wobei sich die Temp. unter kräftiger Stickstoff-Entwicklung bei 70° hielt. Nach einer Stde. kühlte man ab und saugte die ausgeschiedenen Salze ab, die mit wenig Äthanol ausgewaschen wurden. Das Filtrat wurde in 500 ccm Wasser eingerührt und fünfmal mit Äther extrahiert. In der Ätherphase wurden nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  und dem Einengen über eine Kolonne gaschromatographisch (2 m, Polypropylenglykol, 150°, He, 0.8 atü, 85 ccm/Min.) 1% *Brombenzol* und 0.1% *Phenetol* nachgewiesen.

### 3. Oxydation von 2-Brom-phenylhydrazin (*VIIa*)

Mit Sauerstoff in Gegenwart von Natriumäthylat: 655 mg (3.5 mMol) *VIIa* wurden in 12 ccm 1 *n* Natriumäthylat-Lösung 3 Stdn. bei 50° unter Sauerstoff gerührt. Nach dem Eingießen in 350 ccm Wasser wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und fünfmal mit Äther extrahiert. In der eingeeengten wäßr. Phase wurden die *Bromid-Ionen* nach VOLHARD titriert (7%). In der äther. Phase wurden wie unter 1. 74% *Brombenzol* und 1.5% *Phenetol* bestimmt.

Mit *Phenyl-benzoyl-diimid*: Die Lösungen von 655 mg (3.5 mMol) *VIIa* und von 715 mg (3.4 mMol) *Phenyl-benzoyl-diimid* in je 10 ccm Äthanol wurden bei 25° vereinigt, worauf sich unter Erwärmung in 30 Min. 51% *Stickstoff* entwickelten. Nach dem Einrühren in 250 ccm Wasser wurde das ausgeschiedene *N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin* abgesaugt: 450 mg (62%), Schmp. 168–169°, der von authent. Material nicht erniedrigt wurde. Das Filtrat wurde fünfmal mit Äther extrahiert, wonach sich in der wäßr. Phase keine *Bromid-Ionen* nachweisen ließen. In der äther. Phase wurden wie unter 1. 14% *Brombenzol*, aber kein *Phenetol* nachgewiesen.

### 4. [2-Brom-benzolazo]-triphenyl-phosphoniumchlorid

600 mg (3.5 mMol) 2-Brom-anilin wurden in 30 ccm 0.115 *n* Äthanol. Salzsäure bei 0° unter Rühren mit 262 mg (3.5 mMol) *Äthylnitrit* in 5 ccm Äthanol diazotiert. Nun tropfte man eine vorgekühlte Lösung von 920 mg (3.5 mMol) *Triphenylphosphin* in 20 ccm Äthanol zu, worauf sich unter Rotfärbung innerhalb von 40 Min. 67% *Stickstoff* entwickelten. Nach Einrühren in 500 ccm Wasser wurde fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Die organ. Phase wurde nach dem Trocknen über  $CaCl_2$  über eine Kolonne eingeeengt und enthielt laut Gaschromatogramm (Bedingungen s. unter 1.) 70% *Brombenzol*.

### 5. 2-Chlor-benzolazocarbonsäure-äthylester (*IVb*)

2-Chlor-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester (*VIIIb*): 85 mMol 2-Chlor-phenylhydrazin<sup>18)</sup> wurden analog zur Darstellung von 2-Brom-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester<sup>1)</sup> umgesetzt: 85% 2-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid und 76% *VIIIb* vom Schmp. 84–84.5°.

$C_9H_{11}ClN_2O_2$  (214.7) Ber. C 50.35 H 5.17 N 13.05 Gef. C 50.42 H 5.20 N 13.05

2-Chlor-benzolazocarbonsäure-äthylester (*IVb*): 28 mMol *VIIIb* wurden analog zur Darstellung von *IVa*<sup>1)</sup> umgesetzt und ergaben 2.75 g (47%) *IVb* vom Sdp.<sub>0.001</sub> 85–88°.

$C_9H_9ClN_2O_2$  (212.6) Ber. C 50.83 H 4.27 N 13.18 Gef. C 50.96 H 4.51 N 12.91

Zersetzung mit Natriumäthylat: 3.5 mMol *IVb* wurden mit 1.75 mMol Natriumäthylat wie bei der Zersetzung von *IVa* beschrieben<sup>1)</sup>, umgesetzt. Neben den in Tab. 2 angegebenen Produkten wurden noch 58% *Stickstoff* und 50% *Diäthylcarbonat* nachgewiesen.

## 6. 2-Jod-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVc)

2-Jod-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester (VIIIc): Eine Lösung von 23.3 g (100 mMol) 2-Jod-phenylhydrazin<sup>19)</sup> in 200 ccm Chloroform wurde mit 5.4 g (50 mMol) Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Nach 15 Min. zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab und digerierte den Rückstand mit 50 ccm Wasser, worauf das Öl bald erstarrte. 13.7 g (90%) VIIIc, aus Cyclohexan Schmp. 78–78.5°.

$C_9H_{11}JN_2O_2$  (306.1) Ber. C 35.31 H 3.62 N 9.15 Gef. C 35.08 H 3.71 N 9.21

IVc: 38 mMol VIIIc wurden wie unter 5. dehydriert. Nach Abziehen des Methylenchlorids fiel das rohe IVc kristallin an. Aus Äthanol 7.0 g (61%) IVc vom Schmp. 33–34°.

$C_9H_9JN_2O_2$  (304.1) Ber. C 35.54 H 2.98 N 9.21 Gef. C 35.77 H 3.25 N 9.41

Zersetzung mit Natriumäthylat: 3.5 mMol IVc wurden wie unter 5. zersetzt. Neben den in Tab. 2 aufgeführten Produkten wurden noch 66% Stickstoff und 67% Diäthylcarbonat nachgewiesen.

## 7. 2-[p-Toluolsulfonyl]-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVd)

2-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfon: 47.2 g (0.3 Mol) 2-Nitro-chlorbenzol und 64.0 g (0.3 Mol) p-toluolsulfonsaures Natrium · 2 H<sub>2</sub>O wurden 1 Stde. in 350 ccm Dimethylformamid unter Rückfluß gekocht. Nach Einrühren in 2.5 l Eiswasser und Umkristallisieren aus reichlich Methanol erhielt man 65 g (78%) 2-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfon vom Schmp. 155–156° (Lit.<sup>27)</sup>: 156°).

2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon: Eine Suspension von 13.8 g (50 mMol) 2-Nitro-4'-methyl-diphenylsulfon wurde mit Raney-Nickel in 200 ccm Äthanol unter H<sub>2</sub> geschüttelt, wobei in 3 Stdn. 3.6 l aufgenommen wurden. Man filtrierte heiß vom Katalysator ab, der noch einmal mit 150 ccm Äthanol ausgekocht wurde. Beim Einengen kamen aus der Äthanol. Lösung 11.4 g (93%) 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon vom Schmp. 120–121°, wie in der Literatur<sup>28)</sup> angegeben.

2-[p-Toluolsulfonyl]-phenylhydrazin (VIIId): 30.6 g (124 mMol) 2-Amino-4'-methyl-diphenylsulfon wurden in 300 ccm konz. Salzsäure heiß gelöst und in 200 ccm verd. Salzsäure eingerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Zu der kalten, klaren Lösung fügte man 64 g Zinn(II)-chlorid in 80 ccm konz. Salzsäure hinzu und rührte 2 Stdn. bei 0° nach. Das Doppelsalz wurde abgesaugt, gut mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und unter Kühlen in einem Gemisch überschüss. Natronlauge mit Chloroform unter Rühren zersetzt. Die rote Chloroformlösung lieferte nach dem Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Abziehen des Solvens 28 g teilweise kristallisierendes Rohprodukt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol mit Kohle und Waschen mit Äther ergab 11.4 g (35%) VIIId als farblose Kristalle vom Schmp. 117–119°. Zur Analyse wurde eine Probe noch einmal umkristallisiert, Schmp. 118.5–119°.

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$  (262.3) Ber. C 59.52 H 5.38 N 10.68 Gef. C 59.62 H 5.68 N 10.59

2-[p-Toluolsulfonyl]-benzolazocarbonsäure-äthylester (IVd): 7.86 g (30 mMol) VIIId in 60 ccm Chloroform wurden mit einer Lösung von 1.62 g (15 mMol) Chlorameisensäure-äthylester in 30 ccm Chloroform versetzt. Nach 10 Min. wusch man die organ. Phase dreimal mit je 30 ccm Wasser, trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zog das Lösungsmittel ab. Da die zurückbleibenden 7.4 g öliges VIIId nicht kristallisierten, wurden sie in 50 ccm absol. Methylenchlorid aufgenommen und mit 9.5 g (21 mMol) Bleitetraacetat dehydriert, wie unter 5. beschrieben.

<sup>27)</sup> IG FARBENINDUSTRIE, Dtsch. Reichs-Pat. 562824 [1931]; C. A. 27, 998 [1933].

<sup>28)</sup> J. HALBERKANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3083 [1922].

Das nach Abziehen des Methylenchlorids erhaltene rohe *IVd* wurde aus Äthanol umkristallisiert: 3.1 g (62%) Schmp. 100–102°. Zur Analyse wurde je einmal aus Cyclohexan und Äthanol umkristallisiert; Schmp. 104–105°.

$C_{16}H_{16}N_2O_4S$  (332.4) Ber. C 57.82 H 4.85 S 9.65 Gef. C 57.91 H 5.00 S 9.45

*Zersetzung mit Natriumäthylat*: 1.16 g (3.5 mMol) *IVd* in 20 ccm absol. Äthanol wurden bei 40° unter Rühren mit 1.75 ccm 1*n* Natriumäthylat-Lösung versetzt, worauf sich in 10 Sek. 81% Stickstoff entwickelten. Nach dem Einrühren in 350 ccm Eiswasser wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und das ausgefallene Sulfon durch fünffaches Extrahieren mit Äther gelöst. Die wäßr. Phase wurde mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Der Rückstand dieses Extraktes enthielt keine *p*-Toluolsulfinsäure (Test mit Eisen(III)-chlorid oder Chlorwasser).

Die äther. Lösung des Sulfons wurde nach Trocknen über  $Na_2SO_4$  über eine Kolonne eingengt. Durch Versetzen mit 20 ccm Petroläther (40–60°) kristallisierten 700 mg 4-Methyldiphenylsulfon aus, das durch Filtration einer benzol. Lösung über neutrales Aluminiumoxyd gereinigt wurde: 84% vom Schmp. und Misch-Schmp. 125–126°. Die Petroläther-Mutterlauge wurde erneut über eine Kolonne eingengt und zeigte im Gaschromatogramm (1 m, Äthylenglykol-bis-[ $\beta$ -cyan-äthyläther], 90°,  $N_2$ , 0.85 atü, 30 ccm/Min.) die Anwesenheit von 53% Diäthylcarbonat, während Phenetol nicht nachzuweisen war.

#### 8. 2-[*p*-Toluolsulfonyloxy]-benzolzocarbonsäure-äthylester (*IVe*)

[2-Nitro-phenyl]-*p*-toluolsulfonat: Zu einer Lösung von 26.5 g (0.19 Mol) 2-Nitro-phenol in 100 ccm Dimethylformamid gab man zunächst eine Lösung von 7.6 g (0.19 Mol) Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser, dann die Lösung von 36.2 g (0.19 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ccm Dimethylformamid. Nach 30 Min. Rühren goß man in 1 l Eiswasser ein und kristallisierte das ausgeschiedene Produkt aus Methanol um: 39 g (70%) vom Schmp. 80–81° (Lit. 29): 81°).

[2-Amino-phenyl]-*p*-toluolsulfonat: 14.7 g (50 mMol) [2-Nitro-phenyl]-*p*-toluolsulfonat wurden wie unter 7. katalytisch hydriert, wobei 87% der Aminoverbindung vom Schmp. 100–101° (Lit. 29): 101° gewonnen wurden.

2-[*p*-Toluolsulfonyloxy]-phenylhydrazin (*VIIe*): 32.6 g (124 mMol) [2-Amino-phenyl]-*p*-toluolsulfonat wurden wie unter 7. umgesetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhielt man 12.5 g (36%) vom Schmp. 80–82°. Weiteres dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol lieferte die Analysensubstanz vom Schmp. 90–91°.

$C_{13}H_{14}N_2O_3S$  (278.3) Ber. C 56.10 H 5.07 N 10.06 Gef. C 56.02 H 5.28 N 10.16

2-[*p*-Toluolsulfonyloxy]-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester (*VIIIe*): 4.00 g (14.4 mMol) *VIIe* wurden wie unter 5. mit Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt. Das rohe, ölige *VIIIe* wurde aus Cyclohexan umgelöst, wobei 2.10 g eines leicht gelben Öls resultierten, das das erwartete IR-Spektrum zeigte: 3200, 1710/cm. Das NMR-Spektrum (2.5  $\tau$ , 4 H,  $A_2B_2$ ,  $J = 8$  Hz; 3.2  $\tau$ , 4 H, Multipl.; 5.9  $\tau$ , 2 H, Quadrupl.; 7.6  $\tau$ , 3 H, Singul.; 8.8  $\tau$ , 3 H, Tripl.) zeigte als einzige Verunreinigung 8 Gew.-% Cyclohexan (8.6  $\tau$ ), somit betrug die Ausb. 85%.

2-[*p*-Toluolsulfonyloxy]-benzolzocarbonsäure-äthylester (*IVe*), Zersetzung mit Natriumäthylat: 2.00 g (5.4 mMol) des obigen *VIIIe* wurden mit 2.54 g (5.7 mMol) Bleitetraacetat wie unter 5. dehydriert. Dabei erhielt man 1.60 g rotes Öl (Rohausb. an *IVe* 83%), das sich bei allen Reinigungsversuchen zusehends zersetzte. Daher wurden 1.22 g (3.5 mMol) frisch dargestelltes *IVe* in 20 ccm absol. Äthanol unter Rühren bei 40° mit 1.75 ccm 1*n* Natriumäthylat-

29) E. BAMBERGER und A. RISING, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 241 [1901].

Lösung versetzt, worauf sich innerhalb von 2 Min. 57% *Stickstoff* entwickelten. Nach einer Stde. rührte man in 350 ccm Eiswasser ein, neutralisierte mit verd. Schwefelsäure und extrahierte fünfmal mit Äther. Die Ätherphase wurde nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  über eine Kolonne bis auf 2 ccm eingengt, deren gaschromatographische Untersuchung (Bedingungen wie unter 7.) die Anwesenheit von 44% *Diäthylcarbonat* und 0.9% *Phenetol* zeigte. Nach Eindunsten der äther. Lösung wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen und über neutrales Aluminiumoxyd filtriert, wobei 425 mg (49%) *Phenyl-p-toluolsulfonat* vom Schmp. 90–92° (keine Depression mit authent. Material) resultierten.

*Phenyl-tosylat und Natriumäthylat*: 865 mg (3.5 mMol) *Phenyl-tosylat* wurden den gleichen Bedingungen wie bei der Zersetzung von IVe unterworfen. Der eingengte Ätherextrakt zeigte die Anwesenheit von 1% *Phenetol* im Gaschromatogramm. Durch anschließende Zugabe von 20 ccm Petroläther (40–60°) wurden 75% des Ausgangsmaterials wieder ausgefällt.

#### 9. [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid

*Zersetzung in Dioxan/Äthanol*: Aus Dioxan, Äthanol und Methyllithium stellte man sich eine Suspension her, die in 20 ccm 1.75 mMol *Lithiumäthylat* und 8.25 mMol Äthanol enthielt. Dazu gab man bei 20° eine Lösung von 1.01 g (3.5 mMol) [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid in 5 ccm Dioxan, worauf in 5 Min. 71% *Stickstoff* freigesetzt wurden. Die Aufarbeitung wie bei den früheren Zersetzungen von [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid<sup>2)</sup> zeigte die Anwesenheit von 4% *Bromid-Ionen* (korrigiert für das aus dem Methyllithium stammende Bromid), 86% *Benzoessäure-äthylester* und von 63% *Brombenzol*; *Phenetol* war nicht nachweisbar.

*Zersetzung in Gegenwart von Natriumjodid*: 1.01 g (3.5 mMol) [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid wurden nacheinander mit einer Lösung von 2.98 g (20 mMol) *Natriumjodid* in 18 ccm absol. Äthanol und mit 1.75 ccm 1*n* *Natriumäthylat*-Lösung übergossen; dabei erbrachte die heftige Gasentwicklung 73% *Stickstoff*. Wie oben wurden in der Reaktionsmischung 92% *Brombenzol*, 3.2% *Jodbenzol* und 89% *Benzoessäure-äthylester* nachgewiesen. *Phenetol* war dagegen abwesend.

---