

ZUM MECHANISMUS DES PHENYLDIIMIN-ZERFALLS

Albert Heesing und Bernd-Ulrich Kaiser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 22 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Bei der basen- und säure-katalysierten Zersetzung von Aryl-azo-carbonsäure-Derivaten bilden sich bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe; daneben entstehen in wechselnden Mengen Diaryl-azo- und hydrazo-Derivate, Diaryle und andere Produkte ¹⁾. Wir untersuchten diese Reaktion, ohne den Luftsauerstoff auszuschließen und konnten durch CIDNP-Messungen ²⁾ beweisen, daß das Benzol aus Phenylradikalen gebildet wird. Dies bestätigt ältere Arbeiten ³⁾.

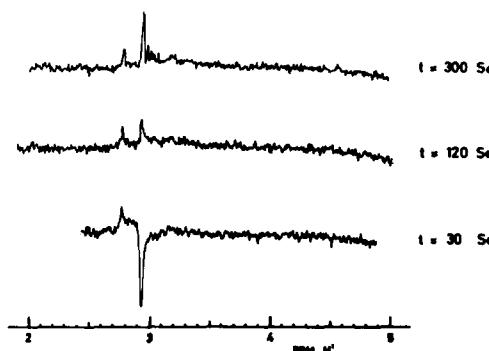
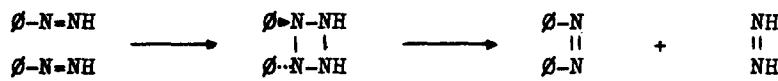


Abb. NMR-Spektrum der Reaktionslösung von Phenyl-azo-ameisensaurem Kalium in Methanol/Salzsäure.

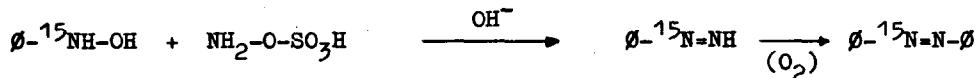
Bei der Dimerisierung entstehen Hydrazoverbindungen. Da wir Sauerstoff, zumindest bei der Aufarbeitung, nicht ausschlossen, isolierten wir diese durchweg als Azo-Derivate. Ihre Bildung wird erheblich gefördert, wenn man die Konzentration der Intermediären erhöht: höhere Konzentration der Ausgangsverbindung und Beschleunigung ihrer Zersetzung durch Änderung des p_H -Wertes führen hier zum Ziel.

Für den Mechanismus der Hydrazobenzol-Bildung werden mehrere Wege diskutiert.

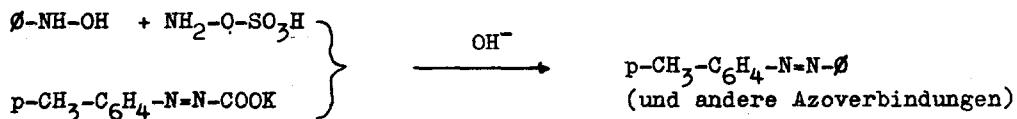
Eine Dimerisierung des Phenylidimins mit nachfolgender Abspaltung der β -N-Atome als Stickstoff^{1b,4)}:



hatten wir bereits für Hydroxyphenyl-Derivate widerlegt⁵⁾. Wir fanden jetzt, daß diese Spaltung auch bei Tolylderivaten nicht eintritt. Die Azoverbindungen entstehen jedoch über das Phenylidimin: wir erhielten die gleichen Reaktionsprodukte, wenn wir letzteres aus Phenylhydroxylamin-¹⁵N und Hydroxylamin-O-sulfonsäure gewannen⁶⁾:

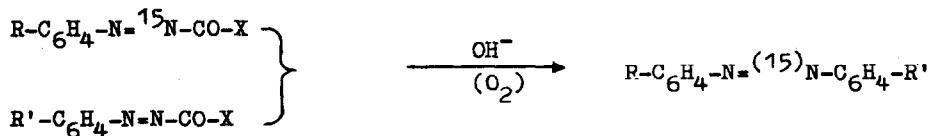


Auch Kreuzversuche von zwei auf verschiedene Art dargestellten Aryldiiminen gelangen:



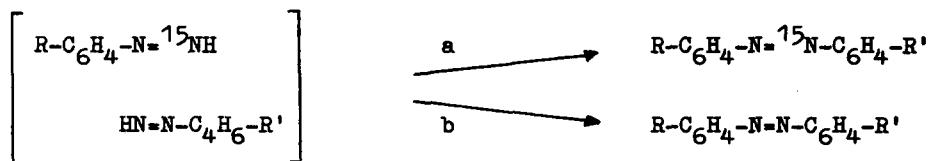
Das Phenylidimin läßt sich außerdem mit Benzaldehyd abfangen⁷⁾: in saurer Lösung entsteht β -Benzoyl-phenylhydrazin, während in alkalischer Lösung auch Redoxprozesse ablaufen können.

In alkalischer Lösung ist eine Bildung der Azoverbindung durch Reaktion zwischen zwei Phenylidimin-Teilchen auszuschließen. Bei Kreuzversuchen zwischen verschiedenen substituierten und indizierten Stoffen der folgenden Art



zeigte es sich, daß der ¹⁵N-Gehalt des obigen Kreuzproduktes dem Mengenverhältnis der Ausgangsverbindungen proportional ist. Eine Reaktion zwischen zwei Aryldiiminen - hier als Dimeres formuliert - mit der von uns bewiesenen Art der Stickstoffabspaltung müßte dagegen stets denselben ¹⁵N-Gehalt ($a/b =$

konst.) im Kreuzprodukt geben:

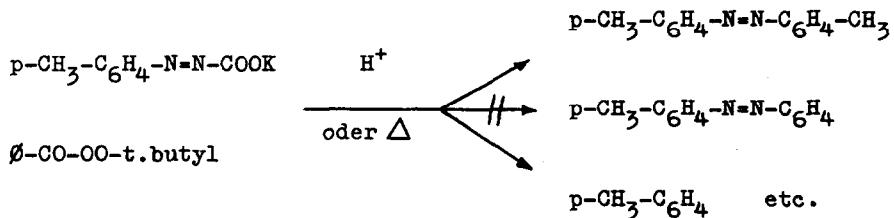


Damit ist bewiesen, daß in alkalischer Lösung zuerst ein Phenylidimin seinen Stickstoff zum Phenylradikal abspaltet und dieses mit einem zweiten Phenylidimin zum Hydrazobenzol reagiert. Daneben bildet es mit dem Lösungsmittel - wie oben beschrieben - Benzol. Die Bildung von Hydrazobenzol durch direkten Angriff eines Intermediären auf Ausgangsverbindung oder Endprodukte konnten wir durch Kreuzversuche ausschließen.

In saurer Lösung sprechen dagegen alle Befunde für eine Reaktion zwischen zwei Phenylidimin-Teilchen, allerdings unter Erhalt der N-N-Bindung:

1.) Wird der zuletzt beschriebene Kreuzversuch (mit X = OK) in saurer Lösung durchgeführt, so ist das a/b-Verhältnis unabhängig vom Mengenverhältnis der Ausgangsverbindungen.

2.) Auf andere Art in der Reaktionslösung gleichzeitig erzeugte Aryl-Radikale werden nicht in die Azoverbindung eingebaut; wohl aber reagieren sie mit den bei der Zersetzung des Diimins gebildeten Arylradikalen:



Alle diese Reaktionen erfolgen unabhängig vom p_H-Bereich stets über Radikale. Für die in stark basischem Milieu nachgewiesenen Carbanionen ³⁾ fanden wir keine Anhaltspunkte: in D₂O/CH₃OD - Lösung wurde bei allen p_H-Werten dasselbe C₆H₅D/C₆H₆ - Gemisch gefunden.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 a) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2599 (1895).
- b) E. M. Kosower und P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. 90, 2354 (1968).
- E. M. Kosower, P. C. Huang und T. Tsuyi, J. Amer. chem. Soc. 91, 2325
(1969).
- 2) J. Bargon, H. Fischer und U. Johnsen, Z. Naturforsch. 22 a, 1551 (1967).
- 3) R. W. Hoffmann und R. Guhn, Chem. Ber. 100, 1474 (1967).
- 4) J. B. Aylward, J. chem. Soc. (London) 1969 C, 1663.
- 5) A. Heesing und K. Hoppe, Chem. Ber. 101, 3339 (1968).
- 6) Vergl.: E. Schmitz, R. Ohme und G. Kozakewicz, Z. anorg. allg. Chem. 339, 44
(1965); M.N. Ackermann, J. L. Ellenson und D. M. Robison, J. Amer. chem.
Soc. 90, 7173 (1968).
- 7) A. Angeli, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 26 I, 95 (1917); C. 1917
II, 222; S. Hünig und G. Büttner, Angew. Chem. 81, 465 (1969).