

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Über den Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien*

Summary

1,5-diaryl-3-alkylpentaza-1,4-dienes (**3**) were prepared by coupling primary aliphatic amines with aryldiazonium ions at $\text{pH} > 9$. In protic solvents they decompose into the same mixture of products as found by nitrous acid deamination of the original primary amine. – Product analysis and kinetic measurements show that this degradation is initiated by a slow heterolytic scission of **3** to give an alkyl-aryltriazene; its prototropic form further solvolyses to an aromatic amine and an alkyldiazonium cation, the decomposition of which, giving rise to an unsolvated carboniumion, may be studied under different solvent- and pH-conditions.

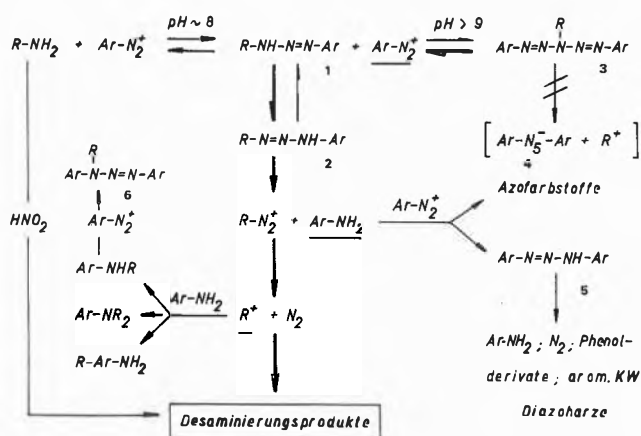
Primäre aliphatische Amine kuppeln in mäßig basischer Lösung ($\text{pH} \sim 8$) mit Aryldiazoniumionen zu Alkyl-aryltriazenen **1**. Diese sind, im Gegensatz zu den Diaryltriazenen, unter den Reaktionsbedingungen instabil und hydrolysieren über die tautomere Form **2** alsbald zu Arylaminen und Alkyldiazoniumkationen. Da letztere spontan und irreversibel über Carboniumionen weiterzerfallen, eignet sich die Reaktion zum raschen und schonenden Abbau von primären, aliphatischen Aminogruppen¹. In stärker alkalischem Medium dagegen ($\text{pH} > 9$) kuppeln die gemischten Diazoaminoverbindungen **1** mit einem weiteren Aryldiazoniumrest zu 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-1,4-dienen (**3**)², die in reiner, kristallisierter Form beständig sind³, sich in protischen Lösungsmitteln jedoch allmählich unter Stickstoffabgabe zersetzen. Wir fanden, daß dabei aus dem Alkylteil von **3**

die gleichen Produkte entstehen wie bei der Desaminierung mit salpetriger Säure oder beim obenerwähnten Abbau mit Hilfe von Aryldiazoniumionen in mäßig basischer Lösung⁴.

Dieser Befund setzt die praktisch aktivierungsenergiefreie Bildung eines nicht solvatisierten, hochreaktiven Carboniumions voraus. Ein solches Carboniumion kann auftreten, wenn die Kupplung der Diazoaminoverbindung **1** zum Pentazadien **3** reversibel ist (siehe Formelschema). Eine weitere Möglichkeit ist die direkte Ionisierung der N-Alkyl-Bindung von **3**, zumal das unsubstituierte 1,5-Diphenylpentaza-1,4-dien ein Pentazadienylanion (**4**) zu bilden vermag⁵. – Eine Entscheidung zugunsten der reversiblen Kupplung des Triazens **1** zum Pentazadien **3** konnte auf Grund der aus dem Pentazadienylteil von **3** resultierenden Zersetzungsprodukte und mit Hilfe von kinetischen Untersuchungen herbeigeführt werden.

Produkte: Nach der Zersetzung von 1,5-Di-*p*-tolyl-3-methylpentaza-1,4-dien in Methanol von 50° wurden neben > 50% *p*-Toluidin, N-Methyl-*p*-toluidin und N,N-Dimethyl-*p*-toluidin isoliert; Spuren eines kernmethylierten *p*-Toluidins sowie geringe Mengen von Di-*p*-tolyltriazen (**5**), N-Methyl-di-*p*-tolyltriazen (**6**), phenolischen Verbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden nachgewiesen. Die relativen Mengenverhältnisse dieser Produkte sind von der ursprünglichen Substratkonzentration abhängig; so nahm bei der Zersetzung von verdünnten Lösungen die Ausbeute an *p*-Toluidin auf Kosten der alkylierten Amine deutlich zu. Andererseits bildeten sich bei der Zersetzung des im Arylteil unsubstituierten 1,5-Diphenyl-3-methylpentaza-1,4-diens beträchtliche Mengen von Azofarbstoffen.

Kinetische Versuche: Die längstwellige UV-Absorptionsbande aller untersuchten Pentazadiene liegt zwischen 370 und 380 nm ($\epsilon \sim 30000$); sie verschwindet während der Zersetzung vollständig. Da ihre zeitliche Abnahme bis zu > 90% Umsatz einer Reaktion 1. Ordnung in Pentazadien entspricht, konnte der Reaktionsablauf kinetisch verfolgt werden. In der Tabelle sind einige der so erhaltenen Resultate zusammengefaßt: Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Donatoreffekt der im Arylteil von **3** vorhandenen Substituenten zunimmt. Der gegenüber Methanol «protischere» Eisessig wirkt ebenfalls reak-



* Vorläufige Mitteilung. Kurzreferat, vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 4. Oktober 1969 in St. Gallen. Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit ist in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

¹ H. MOLL und R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 665.

² Zusammenfassung: C. SÜLING, in «Houben-Weyl» 10/3 (1956) 736.

³ Die Verbindungen können bei erhöhter Temperatur oder auf Schlag heftig detonieren (!).

⁴ H. MOLL, *Chimia* 20 (1966) 426.

⁵ P. GRIESS, *Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 39; H. GOLDSCHMIDT und V. BADL, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 22 (1889) 933.

Tabelle 1
Zersetzung von $(p)\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-N(R')-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-R}(p)$
in Methanol bzw. Eisessig von 50°

R—	R'—	Medium	$k_1 \times 10^{-3}$ [min ⁻¹]	k_{relativ}
H—	Ph—CH ₂ —	Methanol	6,8	1
H ₃ C—	CH ₂ =CH—CH ₂ —	Methanol	11,2	1,6
H ₃ C—	Ph—CH ₂ —	Methanol	12,4	1,8
H ₃ C—O—	Ph—CH ₂ —	Methanol	22,7	3,3
H—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	110	16,2
H ₃ C—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	285	42
H ₃ C—O—	Ph—CH ₂ —	Eisessig	790	110

tionsbeschleunigend. Die Aktivierungsenergie (zu ihrer Bestimmung wurden alle Versuche bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt) betrug in allen Fällen und unabhängig von Substrat und protischem Lösungsmittel 23 bis 25 kcal/Mol.

Diese Ergebnisse sind mit der langsamen Solvolyse des Pentazadiens **3** zum Alkyl-aryltriazen **1** und einem Aryldiazoniumion als erstem Reaktionsschritt vereinbar, sprechen aber eindeutig gegen eine Heterolyse der N-Alkylbindung von **3**. Im letzteren Falle müßte, da der Alkylrest zu den gleichen Produkten abgebaut wird, wie sie bei der Desaminierung des entsprechenden Amins entstehen, die Aktivierungsenergie sehr viel niedriger sein; außerdem sollten die in den Arylresten vorhandenen Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit kaum beeinflussen. Das hochreaktive, nicht solvatisierte Car-

boniumion muß daher wiederum über das Tautomeriegleichgewicht **1** \rightleftharpoons **2** und das Alkyldiazoniumkation in einem Reaktionsschritt entstanden sein, der durch die vorliegenden Messungen nicht erfaßt werden konnte. Es reagiert mit der nucleophilen Partikel weiter, die ihm – im Augenblick seiner Bildung – zufällig günstig koordiniert ist; dies kann ein Lösungsmittelmolekül, kann aber auch das kurz zuvor (siehe Formelschema) entstandene Arylamin sein. Daher werden kern- und N-alkylierte Arylamine unter den Reaktionsprodukten gefunden. Außerdem kann das Arylamin mit dem im ersten Reaktionsschritt gebildeten Aryldiazoniumion zum Diaryltriazin **5**, bzw. wenn die *p*-Stellung unbesetzt ist, zum Azofarbstoff kuppeln. Ersteres ist unter den Reaktionsbedingungen nur mäßig stabil und zerfällt alsbald unter Stickstoffabgabe zu Arylamin, Phenolderivaten und Kohlenwasserstoffen; daneben können Diazoharze entstehen⁶. Auf die gleiche Weise wird durch N-Kupplung des monoalkylierten Arylamins das stabile N-Alkyl-diaryltriazin **6** gebildet.

Alle aufgefundenen Reaktionsprodukte ordnen sich gut in das vorgeschlagene Reaktionsschema ein und zeigen, daß 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-1,4-diene in protischen Lösungsmitteln potentielle Alkyldiazoniumkationen sind; sie eröffnen eine weitere Möglichkeit, Lösungsmittel- und pH-Effekte während des Zerfalls von hochreaktiven Carboniumionen zu untersuchen.

H. MOLL und R. VUILLE

Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne

⁶ H. GIES und E. PFEIL, *Liebigs Ann. Chem.* 578 (1952) 11.