

Zum Mechanismus der oxidativen Dimerisierung von Aminobenzolen^[1]

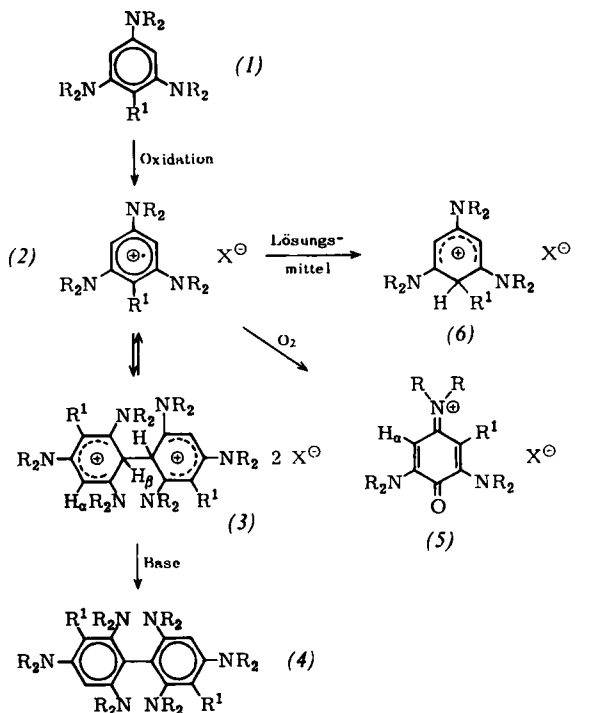
Von F. Effenberger, W. D. Stohrer und A. Steinbach^[*]

Als Zwischenstufe der oxidativen Dimerisierung *N,N*-disubstituierter Aniline werden Verbindungen des Typs (3) postuliert, die bisher jedoch noch nicht isoliert werden konnten^[2].

Bei der Oxidation symmetrischer Triaminobenzole (1)^[3] gelang uns jetzt die Darstellung der in kristallinem Zustand roten σ -Komplexe (3) [UV-Absorption von (3a) in C₂H₅OH: $\lambda_{\max} = 431 \text{ nm}$, $\epsilon = 12800$; $\lambda_{\max} = 346 \text{ nm}$, $\epsilon = 41000$], die erst bei Einwirkung von Basen die Hexaamino-biphenyle (4) ergeben.

Wir haben die Oxidation mit Silbersalzen in Dimethylformamid und mit Tetrahalogenmethanen, Halogencyanen oder Halogenen in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Salze (3), deren Struktur durch Analysenwerte, Molekulargewichte und ¹H-NMR-Spektren [(3b) in flüssigem SO₂: H _{α} = Singulett bei $\tau = 5,03$, H _{β} = Singulett bei $\tau = 5,67$] gesichert ist, fallen dabei in guten Ausbeuten an.

Bemerkenswert ist das Auftreten eines stabilen CBr₃-Anions bei der Umsetzung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol mit CBr₄ in Dichlormethan. Selbst durch tagelange Extraktion mit Äther wird aus (3a) kein CBr₄ freigesetzt. Bei Behandlung mit alkoholischer Natriumperchloratlösung entsteht aus (3a) glatt (3b). Die Struktur von CBr₃[⊖] wird gegenwärtig untersucht.



Die Dimeren (3) dissoziieren beim Erwärmen oder beim Stehenlassen in polaren Lösungsmitteln zu den Radikalkationen (2), die unter H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (6) bilden^[4,5]. Die Neigung zu dissoziieren ist bei den alkylsubstituierten Derivaten (3c) und (3d) wesentlich größer als bei (3b).

ESR-spektroskopisch können die offensichtlich wenig stabilen Radikalkationen (2) nicht nachgewiesen werden^[6]. Daß sie primär entstehen, geht z.B. aus der Bildung eines grünen Salzes hervor, das bei der Oxidation von (1), R-R = (CH₂)₄, R¹ = H, in Anwesenheit von Luftsauerstoff entsteht und dem wir aufgrund der Analyse, dem Molekulargewicht und der spektroskopischen Daten [UV-Absorption in CH₃OH: λ_{max} = 627 nm, ε = 3300; λ_{max} = 431 nm, ε = 10680; ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_α = Singulett bei τ = 4,69; IR-Absorption: ν(C=O) = 1700 cm⁻¹] die Struktur (5) zuzuordnen. Ein chemischer Strukturbeweis für (5) steht noch aus.

Eingegangen am 5. Februar 1969 [Z 947]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. W. D. Stohrer und Dipl.-Chem. A. Steinbach
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 88, 3498 (1966); R. F. Nelson u. R. N. Adams, *ibid.* 90, 3925 (1968); J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman u. W. M. Walker, J. chem. Soc. (London) B 1968, 269; V. Štěrba, Z. Šágnér u. M. Matrka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 2477 (1965).

[3] F. Effenberger u. R. Niess, Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

[4] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[5] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Letters 1968, 4265.

[6] Für die ESR-Untersuchungen danken wir Dr. K. Scheffler und Dr. H. Stegmann, Tübingen.

	-R-R-	R ¹	X	(3)		(5)	
				Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	-(CH ₂) ₄ -	H	CBr ₃	177-178	33	-	-
(b)	-(CH ₂) ₄ -	H	ClO ₄	254-256	91	200 bis 201	93
(c)	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	ClO ₄	158-159	82	-	-
(d)	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	ClO ₄	123-127	96	-	-
(e)	-(CH ₂) ₅ -	H	ClO ₄	215-216	56	-	-
(f)	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	J ₃	140-145	2,5	-	-