

Aryldiimin bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit Tetrahydridoborat

Von M. Bloch, H. Musso und U. I. Záhorszky^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Aryl-diazoniumsalze lassen sich mit komplexen Hydriden in Methanol bei 0 °C zum Kohlenwasserstoff reduzieren^[1]. Der eingeführte Wasserstoff kann dabei aus verschiedenen Quellen als Anion, Radikal oder Proton übertragen werden. Um zwischen diesen Möglichkeiten zu entscheiden, setzten wir Bimesityl-3,3'-bis(diazonium)bis(tetrafluoroborat (*1*) in Methanol mit Natriumtetrahydridoborat um, wobei das Lösungsmittel bzw. Reduktionsmittel jeweils an verschiedenen Stellen deuteriert war (98–99 % D).

Der Deuteriumgehalt des entstehenden Bimesityls, das chromatographisch in ca. 22% Ausbeute isoliert werden konnte, wurde dem Massenspektrum entnommen ($\pm 1\%$).

Wie Tabelle 1 zeigt, erscheint im Produkt nicht der Hydridwasserstoff, sondern zu ca. 85 % das saure Proton des Methanols.

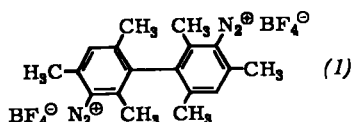
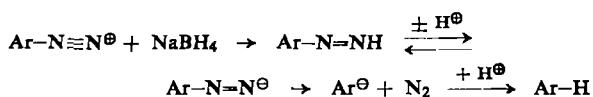


Tabelle 1. Deuteriumgehalt des Bimesityls in Abhängigkeit vom Reduktionsmittel.

	NaBD ₄ CH ₃ OH	NaBD ₄ CD ₃ OD	NaBH ₄ CD ₃ OD	NaBH ₄ CH ₃ OD	4NaOCH ₃ CH ₃ OD	4NaOCH ₃ CD ₃ OD
[D ₀]-Bimesityl (%)	96	8	7	16	95	63
[D ₁]-Bimesityl (%)	3	34	36	42	4	33
[D ₂]-Bimesityl (%)	0	57	57	43	1	4,5
% D	2	74	75	64	3	21

Da das Diazonium-tetrafluoroborat (*1*) in Methanol bei Raumtemperatur zwei Stunden stabil ist, muß das Tetrahydridoborat zunächst das Diazoniumsalz zum Aryldiimin reduzieren. Dieses tauscht dann rasch das N–H-Proton mit dem Lösungsmittel aus und zerfällt hauptsächlich über das Diiminanion in Stickstoff und ein Arylanion, welches ein Proton oder Deuteron aus dem Lösungsmittel zum Kohlenwasserstoff anlagert^[2,3].



In Acetonitril wurde bei Phenyldiimin der bimolekulare Zerfall radikalisch formuliert und ein Isotopeneffekt $\text{KH/KD} = 4\text{--}5$ beobachtet^[4]. Der Unterschied in der 3. und 4. Spalte der Tabelle zeigt, daß sich in Methanol mit Hydrid nur ca. 15% Arylradikale bilden, die Wasserstoff aus der C–H-Bindung entreißen. Bei der Zersetzung mit 4 Moläquivalenten undeutertem Natriummethylat steigt der Radikalanteil jedoch deutlich an (Spalte 5 und 6).

Die nicht vollständige Deuterierung (75 bzw. 21%) in [D₄]-Methanol mit NaBD₄ bzw. mit Natriummethylat führen wir auf den Isotopeneffekt^[3,4] und auf mit (*1*) eingeschlepptes Wasser zurück. Stellt man das Salz in schwerem Wasser her, so erreicht man bis 85%.

Als Nebenprodukte wurden ca. 10% stets deuteriumfreies 3,3'-Difluor-bimesityl und 8% 3-Fluor-bimesityl (auch

deutert) erhalten. Die Zersetzung von (*1*) in siedendem Methanol liefert 75% 3,3'-Difluor-bimesityl und 13% 3-Fluor-3'-methoxy-bimesityl (Öl), aber kein Bimesityl.

Arbeitsvorschrift:

270 mg 3,3'-Diamino-bimesityl werden in 1,1 g 20-proz. Salzsäure bei 0 °C mit 138 mg NaNO₂ in 1 ml Wasser diazotiert, die filtrierte Lösung mit 330 mg NaBF₄ in 0,8 ml Wasser versetzt und der Niederschlag nach 30 min abgesaugt. Das mit 0,2 ml kalter 5-proz. NaBF₄-Lösung, 0,2 ml kaltem Methanol und 1 ml Äther gewaschene und 5 Std. im Vakuum über P₂O₅ getrocknete Salz (350 mg) wird bei 0 °C als Suspension in 2 ml Methanol unter Rühren mit 80 mg NaBH₄ versetzt, wobei Wärme frei wird. Nach 2 Std. schüttelt man mit n-Hexan aus und trennt den Abdampfdruckstand durch Schichtchromatographie an Kieselgel (Merck PF 254) mit Petroläther (60–70 °C) in drei Zonen. Die herausgekratzten und eluierten Substanzen werden im Hochvakuum sublimiert: 40 mg (22%, bezogen auf (*1*), $R_f = 0,57$, $F_p = 101\text{ °C}$) Bimesityl; 20 mg (10%, $R_f = 0,67$, $F_p = 127\text{ °C}$) 3,3'-Difluor-bimesityl; 15 mg (8%, $R_f = 0,61$, $F_p = 109\text{ °C}$) 3-Fluor-bimesityl.

Eingegangen am 12. Februar 1969 (Z 950)

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. M. Bloch, Prof. Dr. H. Musso und

Dr. U. I. Záhorszky

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg

Neue Adresse: Institut für Organische Chemie

der Universität

75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1251 (1961).

[2] J. F. Bunnett u. H. Takayama, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5173 (1968).

[3] R. W. Hoffmann u. G. Guhn, Chem. Ber. **100**, 1474 (1967).

[4] P. C. Huang u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4645 (1965); **90**, 2367 (1968).

Neue Umlagerungen bei der Umsetzung von Pyryliumsalzen mit Nitromethan

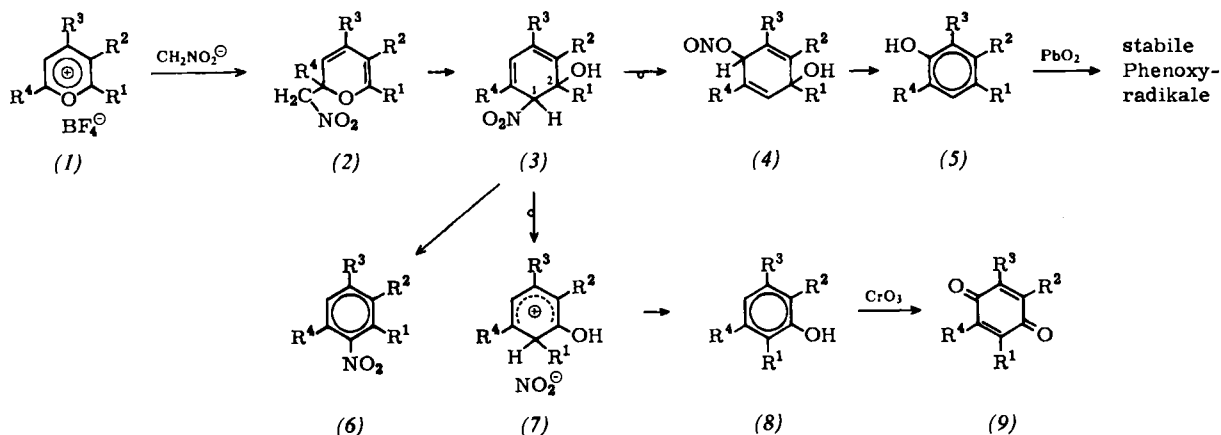
Von K. Dimroth und G. Laubert^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Während 2,4,6-Tri- und höher substituierte Pyryliumsalze mit Nitromethan und überschüssiger Base glatt in Nitrobenzol-Derivate übergehen^[1], verläuft die Reaktion mit nur einem mol Base, insbesondere in Chlorbenzol, Dichloräthan oder Äthanol, anders: Aus 2,4,6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (*1a*) erhält man 2,4,6-Triphenylphenol (*5a*), 2,3,5-Triphenylphenol (*8a*) und 2,4,6-Triphenylnitrobenzol (*6a*). In ähnlicher Weise liefert 2,3,4,6-Tetraphenyl-pyrylium-fluoroborat (*1b*), (*5b*), (*8b*) und (*6b*).

Nimmt man an, daß dem primären Angriff des Nitromethylidions an C-2 oder C-6 zu (*2*) eine intramolekulare Aldolkondensation zum Zwischenprodukt (*3*) folgt, lassen sich die Befunde deuten: Die Phenole (*5*) bilden sich durch 1,3-Nitro-Nitrosoester-Umlagerung zu (*4*) und Aromatisierung mit anschließender Hydrolyse des Phenolnitrosoesters. Die Phenole (*8*) entstehen durch eine Wanderung der Arylgruppe R¹ von C-2 nach C-1 unter Austritt von NO₂⁺ und Aromatisierung, während die normale, ohne Umlagerung verlaufende Nitrobenzolbildung zu (*6*) zunächst die Abspaltung des Protons an C-1 erfordert.

Das Zwischenprodukt (*3*) läßt sich nicht isolieren. Jedoch ist uns früher die Isolierung eines ähnlichen, sehr labilen



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(5)		(6)		(8)		(9)	
					Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	149–150 [2]	36	142–143 [1]	5	162–163	2	157	14
(b) [a]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	244–245 [3]	7	216–217 [3]	19	272–273 [4]	5	309–310 [5, 6]	60
(c) [a]	C ₆ H ₄ OCH ₃ [4]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	195–196	2	200–201	8	193–194	24	192–193	63

[a] Lösungsmittel: Äthanol; Base: Triäthylamin; 2 Std. Rückflußkochen.

Zwischenproduktes mit NO_2 und C_6H_5 an C-1 gelungen^[3]. Dieses erleidet neben einer 1,3-Nitro-Nitrosoester-Umlagerung auch eine 1,3-Nitro-Umlagerung, die wir hier nicht beobachten konnten.

Die 1,2-Arylwanderung wird durch elektronenabgebende Substituenten im wandernden Arylrest begünstigt. Setzt man statt des Pyryliumsalzes (1b) das Pyryliumsalz (1c) ein, so erhält man statt des Phenoles (8b) (5%) das Phenol (8c) in 24-proz. Ausbeute. Die neuen Umlagerungen führen unmittelbar bei der Einwirkung von Nitromethan auf Pyryliumsalze zu Phenolen, die je nach ihrer Substitution durch Oxidation bei (5) in stabile Phenoxyradikale, bei (8) in 1,4-Chinone (9) übergehen. Das neue Umlagerungsverfahren, das in einem Schritt von (1a) zu (5a) führt, ist hinsichtlich der Einfachheit und Gesamtausbeute gegenüber dem über mehrere Stufen verlaufenden Prozeß^[2] aus (6a) durchaus konkurrenzfähig.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 5,9 g (15 mmol) (1a) in 60 ml Chlorbenzol und 3,7 g (60 mmol) Nitromethan tropft man 1,9 g (15 mmol) Äthyl-diisopropylamin und kocht 15 Std. unter Rückfluß, wobei sich nitrose Gase entwickeln. Man trennt vom ausgefallenen Ammoniumsalz ab (2,21 g), dampft das Filtrat im Vakuum ein und chromatographiert an Kieselgel (Benzol/Cyclohexan = 3:2). Nach Kristallisation aus Äthanol erhält man 0,30 g (5%) (6a), 1,76 g (36%) (5a) und 0,097 g (2%) (8a), das aus Benzol-Petroläther umkristallisiert wird.

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 952]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. G. Laubert
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth u. G. Bräuniger, Angew. Chem. 68, 519 (1956); K. Dimroth, ibid. 72, 351 (1960); K. Dimroth u. K. H. Wolf: Newer Methods of Preparative Organic Chemistry. Academic Press, New York 1964, Bd. 3, S. 357.

[2] K. Dimroth, F. Kalk u. G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 2058 (1957); K. Dimroth, A. Berndt u. R. Volland, ibid. 99, 3040 (1966).

[3] K. Dimroth u. H. Wache, Chem. Ber. 99, 399 (1966).

[4] P. Yates, J. org. Chemistry 27, 4101 (1962).

[5] K. Worschech, Dissertation, Universität Marburg 1962.

[6] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 94 (1963).

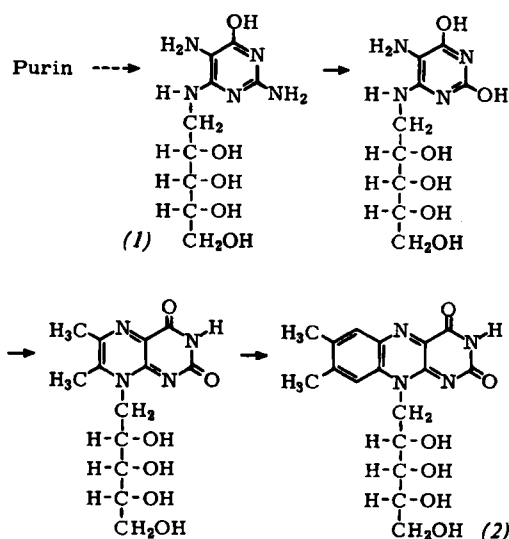
Über das Ausgangsprodukt der Riboflavinbiosynthese^[**]

Von A. Bacher und F. Lingens^[*]

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl die Beteiligung einer Purinverbindung an der Biosynthese des Riboflavins (Vitamin B₂) (2) seit langem gesichert ist, konnte die Struktur des eigentlichen Ausgangsproduktes bisher nicht ermittelt werden^[1, 2].

Untersuchungen an *Eremothecium ashbyii*^[3] und an Riboflavinmangelmутanten von *Saccharomyces cerevisiae*^[4, 5] führten zur Aufstellung von Schema 1. Die strukturelle Ähnlichkeit von (1) und Guanin ließ vermuten, daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht. Diese Annahme konnten wir durch Versuche an einer Purinmangelmутante bestätigen.



Schema 1. Zwischenprodukte der Riboflavinbiosynthese.

Als Ausgangsstamm diente eine polyauxotrophe Mutante mit mehreren genetischen Defekten in der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren, *Aerobacter aerogenes* 62-1^[6]. Nach Behandlung mit 1-Methyl-3-nitro-1-nitrosoguanidin wurde eine Mutante 62-1 A mit einem nicht näher klassifizierten