

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.

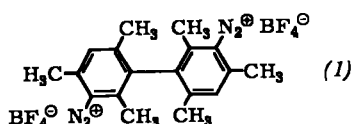
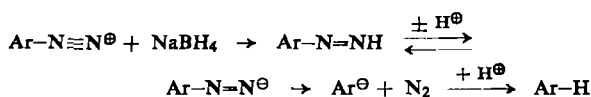


Tabelle 1. Deuteriumgehalt des Bimesityls in Abhängigkeit vom Reduktionsmittel.

	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*), $R_f = 0,57$, $F_p = 101$ °C) Bimesityl; 20 mg (10%, $R_f = 0,67$, $F_p = 127$ °C) 3,3'-Difluor-bimesityl; 15 mg (8%, $R_f = 0,61$, $F_p = 109$ °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