

## Aryldiimin bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit Tetrahydridoborat

Von M. Bloch, H. Musso und U. I. Záhorszky<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Aryl-diazoniumsalze lassen sich mit komplexen Hydriden in Methanol bei 0 °C zum Kohlenwasserstoff reduzieren<sup>[1]</sup>. 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 Bimesithyls, das chromatographisch in ca. 22% Ausbeute isoliert werden konnte, wurde dem Massenspektrum entnommen (±1%).

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

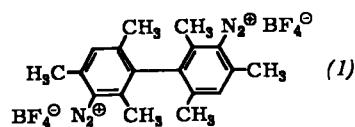
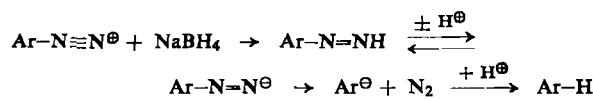


Tabelle 1. Deuteriumgehalt des Bimesityls in Abhängigkeit vom Reduktionsmittel.

	NaBD <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	NaBD <sub>4</sub> CD <sub>3</sub> OD	NaBH <sub>4</sub> CD <sub>3</sub> OD	NaBH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OD	4NaOCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OD	4NaOCH <sub>3</sub> CD <sub>3</sub> OD
[D <sub>0</sub> ]-Bimesityl (%)	96	8	7	16	95	63
[D <sub>1</sub> ]-Bimesityl (%)	3	34	36	42	4	33
[D <sub>2</sub> ]-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<sup>[2, 3]</sup>.



In Acetonitril wurde bei Phenyl-diimin der bimolekulare Zerfall radikalisch formuliert und ein Isotopeneffekt  $\text{KH}/\text{KD} = 4–5$  beobachtet<sup>[4]</sup>. 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 entziehen. Bei der Zersetzung mit 4 Moläquivalenten undeuteriertem Natriummethylat steigt der Radikalanteil jedoch deutlich an (Spalte 5 und 6).

Die nicht vollständige Deuterierung (75 bzw. 21%) in [D<sub>4</sub>]-Methanol mit NaBD<sub>4</sub> bzw. mit Natriummethylat führen wir auf den Isotopeneffekt<sup>[3, 4]</sup> 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

deuteriert) 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 NaNO<sub>2</sub> in 1 ml Wasser diazotiert, die filtrierte Lösung mit 330 mg NaBF<sub>4</sub> in 0,8 ml Wasser versetzt und der Niederschlag nach 30 min abgesaugt. Das mit 0,2 ml kalter 5-proz. NaBF<sub>4</sub>-Lösung, 0,2 ml kaltem Methanol und 1 ml Äther gewaschene und 5 Std. im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Salz (350 mg) wird bei 0 °C als Suspension in 2 ml Methanol unter Rühren mit 80 mg NaBH<sub>4</sub> versetzt, wobei Wärme frei wird. Nach 2 Std. schüttelt man mit n-Hexan aus und trennt den Abdampfdrückstand 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. Bennett 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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>, 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 R<sup>1</sup> von C-2 nach C-1 unter Austritt von NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 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