

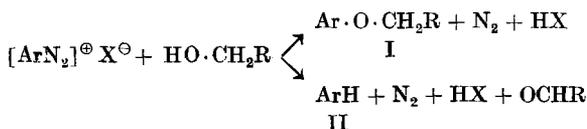
149. Leopold Horner und Helmut Stöhr: Über den Einfluß der Substituenten auf die chemische Reaktivität, IV. Mitteil.*): Über das Verhalten der Diazoniumsalze gegen UV-Licht

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main]

(Eingegangen am 17. März 1952)

Diazoniumsalze werden in alkoholischer Lösung bei Bestrahlung mit UV-Licht im Gegensatz zur thermischen Zersetzung (Ätherbildung) bevorzugt reduktiv desaminiert. In Isopropanol ist die Ätherbildung im UV-Licht praktisch völlig unterdrückt; die reduktive Desaminierung wird zur Hauptreaktion. Ein übersichtlicher Substituenteneinfluß ist bei der Photolyse nicht zu erkennen. Durch Auslösung der Polymerisation von Acrylnitril sowie durch die völlige Unterdrückung der reduktiven Desaminierung durch typische Radikalfänger wie molekularen Sauerstoff und *p*-Chinon wird auf präparativem Wege der Beweis für den radikalischen Chemismus des reduktiven Austausches von NH_2 gegen H erbracht. Die Ätherbildung verläuft über polare Zwischenstufen.

K. J. P. Orton und J. E. Coates¹⁾ haben um die Jahrhundertwende die Einwirkung des Sonnenlichtes auf wäßrige Diazoniumsalz-Lösungen studiert. Sie fanden eine im Vergleich zum Dunkelversuch deutliche Zersetzungsbeschleunigung. Unter Entbindung von Stickstoff entstehen wechselnde Mengen des entsprechenden Phenols und schwerlösliche Harze, welche sich an der Glaswand abscheiden. So kommt die Zersetzung schon frühzeitig zum Stillstand. In alkoholischer Lösung bilden sich neben Harzen die entsprechenden Phenoläther I und durch die Reduktionswirkung der Alkohole die zugehörigen reduzierten Aromaten II.



Nachdem von der Quarzlampengesellschaft Hanau eine handliche und leistungsfähige UV-Tauchlampe entwickelt worden war, belichteten wir damit u. a. auch Diazoniumsalze. Wir fanden wie die englischen Bearbeiter in allen Fällen eine Zersetzungsbeschleunigung. Wasser erwies sich als Lösungsmittel bei unseren Belichtungsversuchen als ungeeignet; durch Harzabscheidung auf der Lampe kommt die Lichtzerersetzung rasch zum Stillstand. Dagegen verläuft die Zersetzung in Alkoholen glatt. Sie läßt sich durch geeignete Wahl der alkoholischen Komponente selektiv zugunsten der reduktiven Desaminierung leiten. Wohl entstehen auch in alkoholischer Lösung in Abhängigkeit von der Substitution des Aromaten mehr oder weniger große Mengen an Harzen, diese sind jedoch in Alkohol löslich und stören somit den Fortgang der Umsetzung nicht entscheidend.

Belichtet man die Diazoniumchloride von *p*-Nitranilin, *p*-Chlor-anilin, *p*-Toluidin und *p*-Anisidin in Methanol, so läuft bevorzugt der reduktive Austausch ab. Gleichzeitig bilden sich die entsprechenden Methyläther neben mehr

*) III. Mitteil.: A. 574, 212 [1951].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 91, 35 [1907].

oder weniger großen Mengen an Harz. Über die Ausbeuten gibt die Tafel 1 Aufschluß:

Tafel 1. Photolyse der Diazoniumsalze $[R \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^{\oplus} Cl^{\ominus}$ in Methanol

R	% Reduktion	% Äther
<i>p</i> -NO ₂	60	0
<i>p</i> -Cl	60	0
<i>p</i> -CH ₃	40—50	20—30
<i>p</i> -OCH ₃	40—50	20—25

Tafel 2. Wärmezerfall der Diazoniumsalze $[R \cdot C_6H_4 \cdot N_2]^{\oplus} SO_4H^{\ominus}$ in Methanol

R	% Reduktion	% Äther
<i>p</i> -NO ₂	60	9
<i>p</i> -H	4	50
<i>p</i> -CH ₃	0	62
<i>p</i> -OCH ₃	23	0

Zum Vergleich sind in Tafel 2 die Ergebnisse der thermischen Zersetzung einiger Derivate des Benzol-diazoniumsulfats zusammengestellt.

Auch bei der thermischen Zersetzung der *p*-Chlor- bzw. *p*-Brom-benzol-diazoniumsulfate soll nach A. Hantzsch²⁾ die Ätherbildung dominieren. Ein Vergleich im ganzen zeigt, daß im Licht die Reduktionswirkung überwiegt und daß zwischen den Ergebnissen der Wärme- und Lichtzerersetzung hinsichtlich des Substituenteneinflusses so gut wie keine Analogie besteht.

Die photolytische Reduktion der Diazoniumsalze erfolgt wie bei der thermischen Methode auf Kosten des Alkohols. Wir konnten bei Anwendung von Methanol in allen Fällen — wenn auch nicht im stöchiometrischen Verhältnis — Formaldehyd nachweisen. Dieser erleidet offensichtlich unter der Einwirkung des UV-Lichtes sekundäre Veränderungen oder wird in das Harz eingebaut. Das Chlor-Ion der Diazoniumchloride findet sich in der ausbelichteten Lösung praktisch quantitativ als freie Salzsäure.

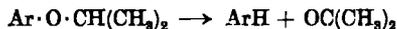
Schon A. Hantzsch³⁾ war es aufgefallen, daß bei Anwendung höherer Alkohole (z. B. Äthyl- bzw. Benzylalkohol) die Reduktionswirkung auf Kosten der Ätherbildung ansteigt. Verantwortlich hierfür dürfte die Verschiebung des Redox-Potentials sein im Sinne eines erleichterten Überganges in den zugehörigen Aldehyd. Im Zusammenhang mit diesen Beobachtungen nahmen wir Versuche mit Isopropanol vor, dessen günstige Redox-Eigenschaften von der Meerwein-Ponndorf-Reduktion her bekannt waren. Das Ergebnis der thermischen Zersetzung in Isopropanol schien unseren Erwartungen allerdings zu widersprechen. Hatte doch A. Hantzsch³⁾ bei der Zersetzung von Benzol-diazoniumchlorid wohl 44% an Isopropyläther, aber nicht die Spur Aceton gefunden. Hantzsch schließt hieraus, daß sich auch kein Benzol gebildet haben könne. Wir waren deshalb überrascht, als wir bei der Zersetzung der Diazoniumsalze im UV-Licht in Isopropanol als Lösungsmittel in z. Tl. vorzüglichen Ausbeuten die entsprechenden Reduktionsprodukte erhielten. Die Bildung der Isopropyläther war unter diesen Bedingungen praktisch völlig unterdrückt.

Dies veranlaßte uns, zu prüfen, wie sich Aryl-isopropyl-äther im UV-Licht verhalten. Es erschien nämlich durchaus möglich, daß Phenyl-isopropyl-äther und dessen Substi-

²⁾ B. 34, 3337 [1902].

³⁾ B. 36, 2061 [1903].

tationsprodukte photolytisch in Benzol bzw. substituierte Benzol-Derivate und Aceton gespalten würden⁴⁾:



Der Versuch zeigte, daß dies nicht der Fall ist. Isopropyl-phenyl-äther sind unter den von uns angewandten Bedingungen gegen UV-Bestrahlung beständig. Die reduktive Desaminierung spielt sich also zwischen zerfallendem Diazoniumsalz und Isopropanol ab.

Die bisher berichteten Ergebnisse wurden mit zunächst isolierten Diazoniumsalzen erhalten, die in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst und dann belichtet wurden. Vom präparativen Standpunkt aus bedeutete es einen wesentlichen Fortschritt, als es gelang, die Lichtzersetzung nach einem „Eintopfverfahren“ vorzunehmen. Die Diazoniumsalze wurden aus Arylaminsalz und Äthylnitrit⁵⁾ in den gewünschten Alkoholen unmittelbar erzeugt und anschließend ohne bemerkenswerten Rückgang der Ausbeute belichtet.

Der Einfluß der Substituenten auf den Ablauf des reduktiven Austausches⁶⁾ in Isopropanol kommt in der prozentischen Wiedergabe der Ausbeuten an Reduktionsprodukt in der Tafel 3 zum Ausdruck.

Tafel 3. Photolyse der Diazoniumsalze $[\text{R}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ in Isopropanol

R	NO ₂	Cl	CH ₃	OCH ₃
<i>p</i> -	40%	60%	70%	70%
<i>m</i> -	50%	60%	45%	—
<i>o</i> -	75%	90%	50%	60%

In der Tafel 4 sind die Ergebnisse der thermischen Zersetzung einiger *p*-substituierter Benzol-diazoniumsalze in Isopropanol zusammengefaßt:

Tafel 4. Wärmezersetzung der Diazoniumsalze $[\text{R}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2]^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ in Isopropanol

R	A [⊖]	% Reduktion	% Äther
<i>p</i> -NO ₂	Cl	60	0
<i>p</i> -H	Cl	0	40
<i>p</i> -CH ₃	Cl	0	57
	HSO ₄	0	60
<i>p</i> -OCH ₃	Cl	60	0
	HSO ₄	64	0

Noch deutlicher als die vergleichende Zersetzung in Methanol (Tafel 1 u. 2) tritt in Isopropanol der Unterschied zwischen thermischer Zersetzung und

⁴⁾ W. J. Hickinbottom, *Nature* **142**, 830 [1938], **148**, 520 [1939].

⁵⁾ Die Anwendung von Isoamylnitrit ist für präparative Zwecke ungünstig, da sich der Isoamylalkohol wegen seines hohen Siedepunktes nur schwierig von den Reduktionsprodukten und Äthern durch Destillation abtrennen läßt.

⁶⁾ Aryläther entstanden nach diesen Zersetzungsverfahren — wenn überhaupt — dann nur in derart untergeordneter Menge, daß sie nicht isoliert werden konnten.

Photolyse zutage. Im Licht erfolgt praktisch nur die reduktive Desaminierung, während thermisch die Ätherbildung sogar zur Hauptreaktion werden kann (z. B. bei dem *p*-Methyl-benzol-diazoniumsulfat). Aus der Tafel 4 ist weiter zu entnehmen, daß Art und Umfang der gebildeten Reaktionsprodukte unabhängig vom Anion sind.

Das Bemühen, die Vielfalt der Erscheinungen zur dirigierenden Wirkung der Substituenten in Beziehung zu setzen, muß angesichts des willkürlich erscheinenden Wechsels zwischen reduktiver Desaminierung und Ätherbildung, insbesondere bei der thermischen Zersetzung, scheitern.

Mit Vorbehalt läßt sich bei der Photolyse der *p*-substituierten Benzol-diazoniumsalze ein Zusammenhang mit polaren Eigenschaften der Substituenten konstruieren (1. Horizontalreihe der Tafel 3). Zunahme der Donatoreigenschaften scheinen den Ablauf der reduktiven Desaminierung zu begünstigen⁷⁾. Eine ähnliche Beziehung wird aber weder bei den *meta*- noch bei den *ortho*-Substitutionsprodukten sichtbar. Ein wichtiger Faktor, der zumindest bei der Photolyse der Aryl-diazoniumsalze besondere Beachtung verdient, ist das Lösungsmittel, welches gleichzeitig als Wasserstoffdonator fungiert. Es entscheidet, wie anschließend noch gezeigt wird, über den Charakter des Reaktionsablaufs und damit über die Natur der Reaktionsprodukte.

Es sollen jedoch jetzt schon einige präparative Beobachtungen mitgeteilt werden, welche grundsätzliche Aussagen über den Chemismus der Zersetzung von Aryl-diazoniumsalzen i. Ggw. von Alkoholen erlauben. Es war naheliegend anzunehmen, daß die reduktive Desaminierung auch im UV-Licht über Radikale abläuft⁸⁾. Hierfür spricht überzeugend der Befund, daß bei der UV-Zersetzung von Diazoniumsalzen i. Ggw. von Acrylnitril dieses unter Einbau charakteristischer Endgruppen polymerisiert wird. Gleichzeitig läßt sich die dem Alkohol zugehörige Carbonylverbindung nachweisen. Dagegen dürfte die Bildung der aromatischen Äther über polare Zwischenstufen erfolgen, wie dies von einzelnen Autoren⁹⁾ auch für die thermische Ätherbildung aus Diazoniumsalzen diskutiert wird. Wir haben aber bisher vergeblich in der Literatur nach entscheidenden Beweisen für die Berechtigung der Annahme eines polaren Chemismus Ausschau gehalten. Wir glauben hierzu durch folgenden einfachen Versuch einen Beitrag leisten zu können. Wenn die Ätherbildung über Radikale verlief, so sollte man durch typische Radikalfänger wie Sauerstoff oder *p*-Chinon die Ausbeute an Äther entscheidend beeinflussen können. Wie die Tafel 5 zeigt, bleibt bei der thermischen Zersetzung die Ausbeute an Äthern i. Ggw. von Sauerstoff bzw. *p*-Chinon prak-

⁷⁾ Bei der therm. Zersetzung *p*-substituierter Benzol-diazoniumsalze wird mit Zunahme der „Acceptoreigenschaften“ der Substituenten die reduktive Desaminierung beherrschend. Es ist deshalb fraglich, ob – wie R. Huisgen u. H. Nakaten (s. Fußn. ⁸⁾) annehmen – bei der Photolyse der Übergang in die kovalente Diazoverbindung eine Rolle spielt. Gegen eine derartige Annahme spricht auch die im Gang befindliche kinetische Analyse der reduktiven Desaminierung im UV-Licht.

⁸⁾ Vergl. R. Huisgen u. H. Nakaten, A. 578, 186 [1951]; dort auch weitere Literaturhinweise.

⁹⁾ W. Hückel bevorzugt einen ionischen Ablauf und weist in seinem Buch „Theoretische Grundlagen d. org. Chemie 1944“, 5. Aufl., Bd. I, 557, mit Nachdruck die von N. A. Waters (Chem. Reviews 21, 176 [1937]) vertretene Auffassung eines radikalischen Ablaufs der Arylätherbildung zurück.

tisch unverändert, während die Ausbeute an Reduktionsprodukten auf Null absinkt. Dagegen nimmt der Anteil an „Diazoharzen“ auf Kosten der Produkte der reduktiven Desaminierung zu.

Tafel 5. Einfluß von Sauerstoff und *p*-Chinon auf die reduktive Desaminierung

Reaktionsbedingungen	unter N ₂		unter O ₂		mit <i>p</i> -Chinon	
	% Red.	% Äther	% Red.	% Äther	% Red.	% Äther
Benzol-diazoniumsulfat	4	47	0	42	0	38
<i>p</i> -Methyl-benzol-diazoniumsulfat	0	62			0	50
<i>p</i> -Nitro-benzol-diazoniumsulfat	60	9			~1	

Damit kann als bewiesen gelten, daß die reduktive Desaminierung aus einem angeregten Zustand heraus einen homolytischen Zerfall des Diazoniumsalzes zur Voraussetzung hat, die Ätherbildung aber über polare Zwischenstufen abläuft.

Dem Fonds zur Förderung der Chemie danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Diazoniumsalze erfolgt nach der Vorschrift von E. Knoevenagel¹⁰⁾. *o*-, *m*- und *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid sind kristallisiert und enthalten je $\frac{1}{3}$ Mol. freie Salzsäure. Die Diazoniumchloride der Nitraniline und Toluidine sind ebenfalls kristallisiert. Sie enthalten aber immer wechselnde Mengen an freier Salzsäure. Die *o*- und *p*-Methoxy-benzol-diazoniumchloride konnten nur als Öle nicht definierten Reinheitsgrades isoliert werden. Bei Einhaltung der richtigen Arbeitsbedingungen fällt das *o*-Nitro-benzol-diazoniumchlorid direkt kristallisiert an. Überschüss. Salzsäure ist schädlich und führt zur Verschmierung.

Die Diazoniumchloride wurden im allgemeinen unmittelbar nach ihrer Darstellung verwendet. Jedoch ist eine genaue Einwaage, insbesondere der öligen Diazoniumsalze, aus den oben erörterten Gründen nicht möglich.

Die Diazoniumsulfate wurden in Eisessig i. Ggw. von Schwefelsäure mit Isoamylnitrit dargestellt.

Zersetzung der Aryl-diazoniumsalze in Methanol durch UV-Licht: Es wurden jeweils 5–10 g *p*-Nitro-, *p*-Chlor-, *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-benzol-diazoniumchlorid in 150 ccm Methanol gelöst und bei 0° (Eiskühlung) mit UV-Licht in der bereits beschriebenen Apparatur¹¹⁾ belichtet. Unter diesen Bedingungen kommt die thermische Zersetzung praktisch nicht zum Zuge. Während der Belichtung färben sich die Lösungen bei den Toluidin- und Anisidin-Derivaten tiefrot. Die Zersetzung ist nach 3–4 Stdn. beendet. Die Kupplung mit β -Naphthol bleibt dann aus.

Zur Isolierung der Belichtungsprodukte gießt man die Reaktions-Lösung in viel Wasser ein, äthert aus und schließt eine fraktionierte Destillation an. Ein Nachteil dieser Aufarbeitungsmethode besteht darin, daß sich auch ein Teil der Diazoharze bei den Reaktionsprodukten befindet und dann die Fraktionierung kleiner Mengen erschwert. Die Diazoharze lassen sich jedoch dadurch abtrennen, daß man die ausbelichtete Lösung mit Wasserdampf destilliert. Dabei gehen die Reaktionsprodukte (Reduktionsprodukte und Äther) über und das Harz bleibt zurück. Das Wasserdampfdestillat wird ausgeäthert und anschließend fraktioniert. Auf diese Weise erhält man durch Belichten einer Lösung von *p*-Chlor-benzol-diazoniumchlorid als Hauptprodukt Chlorbenzol, wenig eines höher siedenden Öls und als Rückstand Harz.

¹⁰⁾ B. 28, 2053 [1895], 30, 90, 1151 [1897].

¹¹⁾ A. 573, 25 [1951].

p-Methyl-benzol-diazoniumchlorid ergibt bei der Aufarbeitung der belichteten Lösung zunächst reines Toluol; dann folgt eine Fraktion vom Sdp. 115–175°, die ein Gemisch von Toluol und *p*-Methyl-anisol darstellt. In diesem überwiegt der Anteil an Äther.

Bei der *p*-Methoxy-Verbindung läßt sich der feste Hydrochinondimethyläther leicht von Anisol abtrennen.

In den ausgeätherten wäßr. Lösungen kann man den gebildeten Formaldehyd in der üblichen Weise qualitativ und quantitativ bestimmen. Die gefundenen Beträge liegen wesentlich unter den stöchiometrischen Werten.

Zersetzung der Aryl-diazoniumsalze in Isopropanol durch UV-Licht: Die Konzentration der Diazoniumsalze sowie deren Belichtung und Aufarbeitung waren dem vorstehenden Versuch analog. Bei der Aufarbeitung macht sich unangenehm bemerkbar, daß Isopropanol z. Tl. mit in den Äther geht und bei der fraktionierten Destillation stören kann. Man entfernt Isopropanol daher vor der Destillation durch mehrfaches Ausschüteln mit dest. Wasser. Es empfiehlt sich nicht, das Lösungsmittel vor der Wasserdampfdestillation gesondert überzutreiben, da ein erheblicher Teil der Reaktionsprodukte hierbei ebenfalls flüchtig ist. Liegen die Siedepunkte der Reaktionsprodukte der Aryl-diazoniumsalze jedoch genügend hoch (wie bei den Nitrobenzol-diazoniumsalzen), so läßt sich durch direkte Destillation an einer Kolonne eine einwandfreie Trennung erreichen. Die Photolyse war bei den Nitro- und Chlor-benzol-diazoniumsalzen nach 2 Stdn. bereits beendet. Die Reaktions-Lösungen bleiben nahezu farblos. Die Aufarbeitung ergab bei den Nitrobenzol-diazoniumsalzen Nitrobenzol neben Harz und Spuren von Kristallen (Äther?), bei den Chlorbenzol-diazoniumsalzen Chlorbenzol, Harz und Spuren eines höher siedenden Öls.

Bei den diazotierten Toluidinen und Anisidinen war die Zersetzung erst nach 3 Stdn. abgeschlossen. Auch in Isopropanol sind die ausbelichteten Lösungen tiefrot gefärbt. Es entstehen bevorzugt die Reduktionsprodukte, daneben Harz und höher siedende Öle, – bei den Anisidinen stärker als bei den Toluidinen. Es ist möglich, daß der vermehrte Anfall von Harz und höher siedenden Anteilen mit Verunreinigungen der angewandten Diazoniumsalze zusammenhängt (Methoxy-diazoniumchloride konnten nur als Öle dargestellt werden). Die höher siedenden Öle wurden wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht. Auf jeden Fall sind die in der Tafel 3 und auch die in den anderen Tafeln angegebenen Ausbeuten Minimalwerte, da bei den verhältnismäßig kleinen Ansätzen mit höheren prozentischen Verlusten zu rechnen ist.

Im Gegensatz zu den methylalkohol. Diazoniumsalz-Lösungen, welche bei 0° längere Zeit unverändert beständig sind, tritt beim Isopropanol als Lösungsmittel bereits bei 0° im Dunkeln eine deutliche Zersetzung ein, welche jedoch bei Einstrahlung von UV-Licht wesentlich beschleunigt wird.

Bei der direkten Herstellung alkohol. Lösungen von Aryl-diazoniumsalzen hat sich Äthylinitrit und ein nur geringer Überschuß an Säure bewährt. Manchmal scheidet sich auch das Diazoniumsalz als Suspension ab. Derartige Lösungen verfärben sich wohl bei Belichtung stärker; doch die Ausbeuten an Zersetzungsprodukten sind im Vergleich zu Ansätzen mit vorher isoliertem Diazoniumsalz praktisch unverändert.

Thermische Zersetzung der Diazoniumsalze in Methanol bzw. Isopropanol: Etwa 20 g Aryl-diazoniumsalz werden in 150 ccm Alkohol gelöst bzw. suspendiert und bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktions-Lösungen erfolgt wie bei den Belichtungsversuchen. Die Ausbeuten, die wir bei der thermischen Zersetzung erhalten haben, decken sich weitgehend mit den Ergebnissen anderer Autoren.

Darstellung und Verhalten von Aryl-isopropyl-äthern im UV-Licht: Phenyl- und *p*-Tolyl-isopropyl-äther wurden durch thermische Zersetzung der entsprechenden Aryl-diazoniumchloride in Isopropanol erhalten (siehe vorstehenden Abschnitt). Neben Harzen und geringen Anteilen höher siedender Öle entstand Phenyl-isopropyl-äther in 40-proz. Ausb. (A. Hantzsch: 44%) und *p*-Tolyl-isopropyl-äther vom Sdp.₇₆₀ 195° in 60% Ausbeute; beide Äther sind viscoso Öle.

Unsere Bemühungen, auf analogem Wege den *p*-Nitro-phenyl-isopropyl-äther darzustellen, verliefen negativ; neben Harz entstanden nur 60% Nitrobenzol. Der *p*-Nitro-äther läßt sich jedoch leicht durch direkte Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Phenyl-isopropyl-äther in Kohlenstofftetrachlorid darstellen¹²⁾; die Ausbeute beträgt 43%. Die Substanz siedet bei 211°/760 Torr unter teilweiser Zersetzung; Sdp.₁₃ 154°.

Diese Isopropyläther wurden in absol. Äther gelöst und jeweils 2 Stdn. belichtet. Sie konnten in jedem Falle unverändert und quantitativ zurückgewonnen werden.

Thermische Zersetzung von Diazoniumsalzen i. Ggw. von Sauerstoff bzw. *p*-Chinon: Unter Einhaltung der oben für die therm. Zersetzung in Alkohol angegebenen Bedingungen wird durch die reagierende Lösung ein kräftiger Sauerstoffstrom geschickt, bzw. die thermische Zersetzung i. Ggw. eines Mols. *p*-Chinon durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Das gesamte *p*-Chinon wird in das Harz eingebaut.

Polymerisationsversuche: 5 mMol Aryl-diazoniumsalz werden in einem Gemisch von 60 ccm Methanol und 33 ccm Acrylnitril gelöst. Nach Einschaltung der UV-Lampe und beginnender Stickstoff-Entwicklung trübt sich die Lösung. Nach etwa 1½ Stdn. kommt die Reaktion zum Stillstand, da sich Polyacrylnitril auf der Lampe abgeschieden hat. Im allgemeinen ist das Aryl-diazoniumsalz zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig zersetzt. Die nicht umgesetzte Menge kann volumetrisch aus dem aufgefangenen Volumen Stickstoff oder aber genauer durch direkte Kupplung der von Polyacrylnitril befreiten Lösung mit β -Naphthol bestimmt werden. In einem Blindversuch hatten wir uns davon überzeugt, daß sich Acrylnitril in Methanol bei Bestrahlung mit UV-Licht praktisch nicht polymerisiert.

Der Chlorgehalt des Polyacrylnitrils stammt von eingebauten und wohl endständig gebundenen Chlorphenyl-Resten. Es läßt sich leicht ausrechnen, daß von 60% des im UV-Licht zerfallenen *p*-Chlor-diazoniumsulfats etwa 1/3 aller Chlorphenyl-Radikale in das Polyacrylnitril eingebaut ist; die übrigen 2/3 sind wohl reduktiv desaminiert worden, wie durch die positive Aldehyd-Reaktion qualitativ bestätigt werden kann.

Durch Anwendung von *p*-Methyl-benzol-diazoniumchlorid kann gezeigt werden, daß auch das Anion in das Polymerisat eingebaut wird. Das aus Dimethylformamid und Methanol 2 mal umgefällte Polyacrylnitril enthält 0.7% Chlor.

Die Ergebnisse unserer Polymerisationsversuche sind in der Tafel 6 zusammengefaßt.

Tafel 6. Die Auslösung der Polymerisation von Acrylnitril durch Diazoniumsalze im UV-Licht

	(p)O ₂ N·C ₆ H ₄ N ₂ [⊕] Cl [⊖]	(p)Cl·C ₆ H ₄ N ₂ [⊕] HSO ₄ [⊖]	(p)CH ₃ ·C ₆ H ₄ N ₂ [⊕] Cl [⊖]	symm. C ₆ H ₂ Br ₃ N ₂ [⊕] HSO ₄ [⊖]
Bestrahlungsdauer in Stdn.	1.5	1.5	1.5	1.5
Umgesetztes Diazo- niumsalz in % (volumetr.)	54	54	69	100
Umgesetztes Diazo- niumsalz in % (Restbest. durch Kupplung)	67	70	80	100
Abgespaltene Säure in % bez. auf Best. durch Kupplung	29	29	43	85
Polymerisat in g	1.1	5	0.9	1.3
% Endgruppe	1.3 (Cl)	0.7 (Cl)	0.8 (Cl)	3.8 (Br)
Reaktion auf CH ₃ O	+	+	+	+

¹²⁾ Vergl. L. Horner u. F. Hübenett, B. 85, 804 [1952].