

IVAR UGI und ROLF HUISGEN

Pentazole, II¹⁾

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Aryl-pentazole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Januar 1958)

Herrn Prof. Dr. W. Graßmann zum 60. Geburtstag am 20. 2. 1958 gewidmet

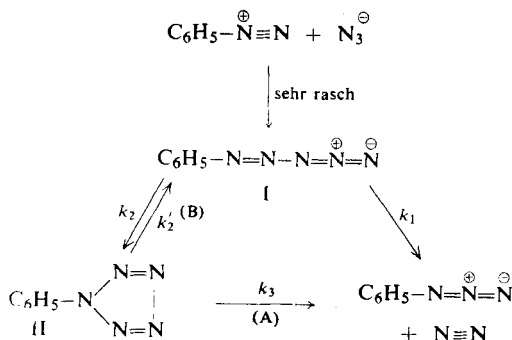
Die „sekundäre“ Stickstoffentwicklung¹⁾ bei der Reaktion der Aryldiazoniumsalze mit Lithiumazid geht auf den Übergang des Aryl-pentazols in Arylazid + N₂ zurück. Die Geschwindigkeitskonstanten des unimolekularen Arylpentazol-Zerfalls in Methanol bei 0° werden für 18 verschiedene Arylreste gemessen. Die *m*- und *p*-substituierten Phenyl-pentazole erfüllen die HAMMETT-Beziehung mit $\rho = +1.01$. Während die beiden diskutierten Zerfallsmechanismen den gefundenen polaren Substituenteneffekten Rechnung tragen, ist die hohe Zerfallsgeschwindigkeit der *o*-substituierten Aryl-pentazole überraschend. Auch der k_1/k_2 -Wert, also das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden, vom Benzoldiazo-azid ausgehenden Parallelreaktionen¹⁾, wird bei Arylvariation bestimmt und in die Diskussion einbezogen.

Wie in der vorangehenden Arbeit¹⁾ gezeigt, weist die letztlich zu Phenylazid + Stickstoff führende Reaktion des Benzoldiazonium-Ions mit Azid-Anion eine *Reaktionsverzweigung* auf. Der Hauptweg führt schon bei -50° über das Benzoldiazoazid (I) unmittelbar zu den genannten Produkten. In der Nebenreaktion, in Methanol zu 24 % beschritten, schließt I den Ring zum *Phenyl-pentazol* (II), das erst bei 0° mit gut meßbarer Geschwindigkeit zerfällt und die gleichen Reaktionsprodukte liefert. Der Konstitutionsbeweis für die seinerzeit noch nicht isolierte Zwischenstufe II gründete sich auf *die Kombination kinetischer und ¹⁵N-Markierungsversuche*²⁾.

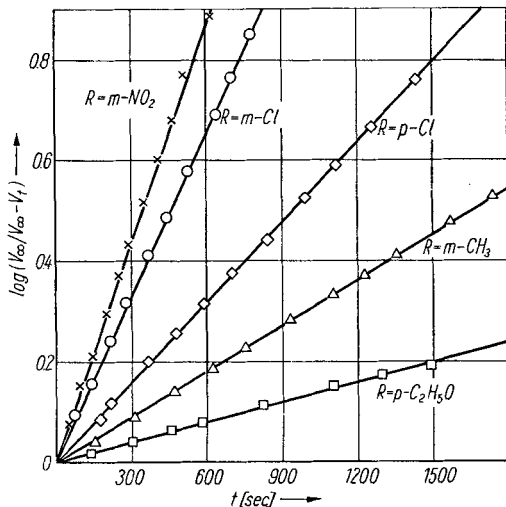
Zwei Probleme ließen es wünschenswert erscheinen, die Umsetzung *substituierter Benzoldiazoniumsalze* mit Alkali-azid in die Untersuchung einzubeziehen. Einmal bot es Interesse, die Zerfallsgeschwindigkeiten der Aryl-pentazole, also der Abkömmlinge eines an der Grenze der Existenzfähigkeit stehenden, neuen aromatischen Systems, bei Variation des Arylrestes zu vergleichen. Zum anderen sollte eine eventuelle Korrelation zwischen den Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls und dem Verhältnis von Haupt- und Nebenreaktion (k_1/k_2) über den Chemismus des Pentazol-Zerfalls Aufschluß geben. In der vorangehenden Arbeit blieb nämlich die Frage offen, ob die Abspaltung des Stickstoffs aus II unmittelbar in einem *Vierzentrenprozeß* erfolgt wie es der Weg A im folgenden Formelschema andeutet, oder ob sich der Zerfall *über die Ringöffnung zum Benzoldiazo-azid* (I) in zwei Stufen vollzieht (Reaktion B des Formelschemas).

¹⁾ I. Mitteil.: R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. **90**, 2914 [1957].

²⁾ Über die inzwischen erfolgreiche Isolierung sowie über die Eigenschaften der kristallisierten Aryl-pentazole berichten I. UGI und H. PERLINGER in einer nachfolgenden Arbeit.



Wir haben eine größere Zahl von kristallisierten Aryldiazoniumsalzen mit Lithiumazid in Methanol zur Reaktion gebracht. Bei denjenigen, die ausreichend langlebige Aryl-pentazole geben, wurden die Lösungen der Komponenten bei 0° vereinigt. Dabei wurde der dem direkten Zerfall über I entstammende „Primär-Stickstoff“ in unmeßbar rascher Reaktion freigesetzt, worauf sich die Messung des „Sekundär-Stickstoffs“ in zeitlichem Ablauf und Endvolumen, also die Messung des Pentazol-Zerfalls, anschloß. Das durch graphische Approximation auf die Nullzeit erhaltene Verhältnis von Primär- zu Sekundär-Stickstoff entspricht dem Verhältnis k_1/k_2 des vorstehenden Schemas.



Abbild. 1
Zerfallskinetik
einiger Aryl-pentazole
 $\text{RC}_6\text{H}_4-\text{N}_5$
in Methanol bei 0°

Bei den zerfallsfreudigeren Aryl-pentazolen — das sind etwa diejenigen, die rascher als Phenyl-pentazol selbst Stickstoff abspalten — gelingt die Scheidung des primären und sekundären Stickstoffs bei 0° nicht mehr. Unter Nutzung des höheren Temperaturkoeffizienten des Pentazol-Zerfalls ließen wir die primäre Stickstoffentbindung bei -58° abklingen, um dann in einem Bad von 0° den Sekundär-Stickstoff kinetisch zu erfassen. Die oben bei 0°, hier bei -58° gemessenen Verhältnisse k_1/k_2 büßen dabei notwendig an Vergleichbarkeit ein.

Auf die Messung der Absolutwerte von k_1 — für Phenyl-pentazol ist er bekannt¹⁾ — in Abhängigkeit vom Arylrest haben wir verzichtet; erfahrungsgemäß ist die Geschwindigkeitsmessung der primären Stickstoffentwicklung mit größeren und schwerer kontrollierbaren Fehlern behaftet als die Bestimmung von k_1/k_2 und k_3 .

Die Geschwindigkeitskonstante der „sekundären“ Stickstoff-Freisetzung ist beim Weg A mit k_3 gleichzusetzen, während für Weg B mit $k'_2 \ll k_1, k_2$ gilt:

$$k_{\text{Zerfall}} = \frac{k'_2 \cdot k_1}{k_1 + k_2}$$

Stets folgt der Aryl-pentazol-Zerfall klar dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung, wie Abbild. 1 an einigen Beispielen zeigt. In der Tab. 1 finden sich die Mittelwerte der kinetischen Messungen zusammengestellt.

Tab. 1. Zerfallskinetik der Aryl-pentazole Ar-N₅ in Methanol bei 0°

Ar =	Pentazol-Zerfall $k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$	Zahl der Messungen	% Reaktion über Aryl- pentazol ³⁾	Primär-: Sekundär-N ₂ k_1/k_2
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -	59 ± 5	4	14 (9)	6.1
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ NH-C ₆ H ₄ -	51 ± 3	3	—	—
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -	36 ± 4	6	18 (20)	4.6
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	23 ± 1.5	4	23 (15)	3.3
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	12.1 ± 0.7	3	22	3.5
C ₆ H ₅ -	8.41 ± 0.2	10	24 (34)	3.2
<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	7.6 ± 0.5	3	28	2.6
<i>m</i> -OH-C ₆ H ₄ -	7.1 ± 0.3	4	33	2.0
β-Naphthyl-	6.1	1	37	1.7
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	5.6 ± 0.2	5	35 (38)	1.9
<i>p</i> -HO-C ₆ H ₄ -	3.2 ± 0.1	3	34	1.9
<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -	3.0 ± 0.2	2	35 (54)	1.9
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -	1.67 ± 0.1	3	46	1.2
<i>p</i> -O [⊖] -C ₆ H ₄ -	0.91 ± 0.03	3	—	—
<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -	92 ± 9	3	4 (0.4)	24
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -	86 ± 7	4	11	8.1
<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -	31 ± 3	5	25	3.4
2.4.6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂ -	23 ± 4	5	7	13

Für das *p*-Dimethylammonium-phenyl- und das *p*-Phenolat-System können wir keine Aussage über k_1/k_2 machen; erst nach Abklingen der primären Stickstoffentwicklung wurde die Lösung des *p*-Dimethylamino- bzw. *p*-Hydroxy-phenyl-pentazols mit Salzsäure resp. Natronlauge versetzt. Die H[⊕]- und HO[⊖]-Ionen nehmen dagegen keinen Einfluß auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Phenyl-pentazols selbst.

Die Geschwindigkeitskonstanten des Aryl-pentazol-Zerfalls erstrecken sich in Abhängigkeit vom Arylrest über 2 Zehnerpotenzen. Es ist möglich, die Halbwertszeit des Phenyl-pentazols, die in Methanol bei 0° 13.7 Min. beträgt, durch geeignete Substitution auf 1—2 Stdn. zu erhöhen. Ein Blick auf die *RG*-Konstanten der *m*- und

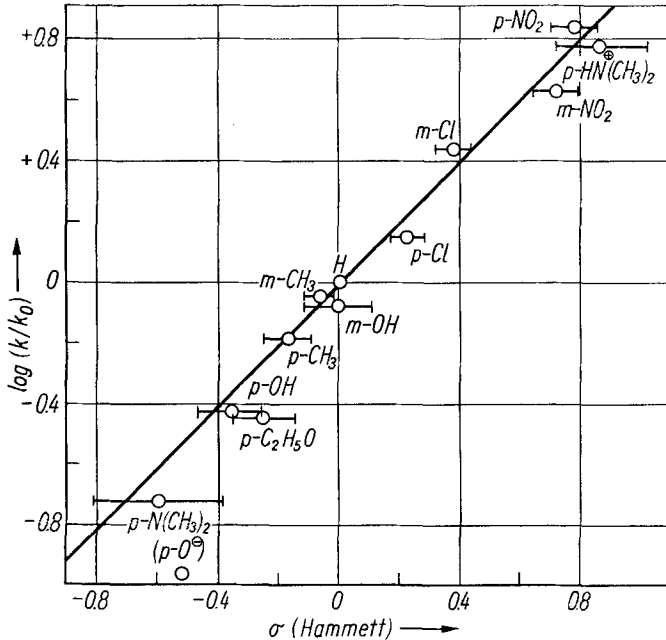
³⁾ Die in dieser Spalte in Klammern aufgeführten Werte wurden von K. CLUSIUS und M. VECCHI⁴⁾ in Isotopenversuchen mit endständig ¹⁵N-markierten Diazoniumsalzen ermittelt; diese Versuche wurden in wäbrigem Medium ausgeführt.

⁴⁾ K. CLUSIUS und M. VECCHI, Helv. chim. Acta 39, 1468 [1956].

p-substituierten Phenyl-pentazole lehrt, daß elektronenanziehende Substituenten die Lebensdauer des Pentazolkerns vermindern, elektronenabstoßende dagegen stabilisierend wirken; beide Effekte liegen in der Größenordnung einer Zehnerpotenz. Wie die Abbild. 2 zeigt, ist die bekannte lineare Freie-Energie-Beziehung von L. P. HAMMETT⁵⁾,

$$\log(k/k_0) = \rho \cdot \sigma,$$

leidlich erfüllt mit einer $\rho = +1.01$ entsprechenden Geraden.



Abbild. 2. Beziehung der relativen Zerfallsgeschwindigkeiten der Aryl-pentazole zu den Substituentenkonstanten von HAMMETT

Die horizontalen Begrenzungslinien der Meßwerte entsprechen den mittleren Abweichungen der σ -Werte^{5, 6)}

Die σ -Konstanten charakterisieren bekanntlich das Zusammenspiel des induktiven und mesomeren Substituenteneffekts bei Reaktionen in der Seitenkette. Nach Abbild. 2 sind die Zerfallsgeschwindigkeiten der *p*-Dimethylamino-, *p*-Hydroxy- und *p*-Äthoxy-phenyl-pentazole kleiner als die ideale Erfüllung der Hammett-Beziehung erwarten läßt. Man darf daraus schließen, daß der *mesomere Effekt* dieser Substituenten zur Stabilisierung des Pentazols maßgebend beiträgt. Die σ^+ -Werte der *p*-Substituenten für die elektrophile aromatische Substitution⁷⁾ sind aber deutlich zu hoch.

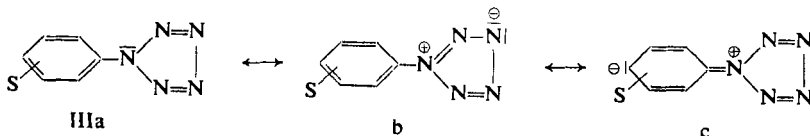
Eine wesentliche Abweichung über die „Normwerte“ hinaus tritt nur bei der Phenolatfunktion auf. Der bei H. H. JAFFÉ⁶⁾ angegebene σ -Wert -0.519 für *p*-Phenolat gründet sich

⁵⁾ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill Book Co., New York 1940, S. 184.

⁶⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 [1953].

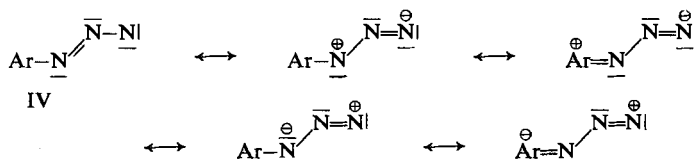
⁷⁾ Y. OKAMOTO und H. C. BROWN, J. org. Chemistry 22, 485 [1957].

nur auf eine einzige Messung; er ist zweifellos viel zu niedrig, da schon die landläufige Erfahrung lehrt, daß der mesomere Effekt des Phenolat-Sauerstoffs den der Aminogruppe erheblich übertrifft. Mit einem σ -Wert -0.950 würde in Abbild. 2 das Phenolat-System auf der HAMMETT-Geraden liegen. Für die *p*-Dimethyl-ammoniumgruppe wurde der σ -Wert der $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus$ – eingesetzt⁶⁾.



Die mesomeren Grenzformeln des Phenyl-pentazols lassen als Ursache des Substituenten-Einflusses auf die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls eine *konkurrierende mesomere Beanspruchung* des einsamen Elektronenpaares am dreibindigen Stickstoff in IIIa erkennen. Die Formeln IIIb und IIIc symbolisieren die Einbeziehung dieses Elektronenpaares in die aromatische Mesomerie des Pentazols einerseits, in die Anilin-Mesomerie andererseits. Ein elektronenbeanspruchender Substituent wie die *m*- oder *p*-ständige Nitrogruppe wird über die Verstärkung der Anilin-Mesomerie die Resonanz des Pentazolrings beeinträchtigen. Elektronenliefernde Substitution dagegen schränkt das Gewicht von IIIc ein; das Elektronenpaar steht der Pentazol-Mesomerie in stärkerem Ausmaß zur Verfügung.

Dieser Begriff der konkurrierenden Mesomerie ist zwar recht anschaulich, bedeutet aber zunächst nur eine Faustregel. Da die Geschwindigkeitskonstante eine Funktion der Aktivierungsenergie ist, muß der Substituenteneffekt an dem unterschiedlichen Einfluß auf das Energieniveau des Grund- und Übergangszustands diskutiert werden. Die gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Substitution legt nahe, daß Elektronenverarmung des Benzolkerns den Energiespiegel des Übergangszustandes des Aryl-pentazol-Zerfalls günstiger beeinflußt als den des Grundzustandes. Es ist leicht ersichtlich, daß der auf S. 532 mit Reaktion A skizzierte Vierzentrenprozeß des Pentazol-Zerfalls diese Forderung erfüllt. Der Übergangszustand wird zwar geometrisch dem Aryl-pentazol noch etwas näher stehen als dem Arylazid mit seinem linearen N_3 -System; aber auch das gewinkelte Aryl-azid-System des Übergangszustandes erfährt *sowohl* durch elektronenanziehende *als auch* durch



-abstoßende Substitution im Benzolkern eine Stabilisierung gemäß IV. Elektronenanziehende Substituenten senken also das Energieniveau des Übergangszustandes stärker als das des Grundzustandes, wo der Substituenteneffekt durch die oben erwähnte Konkurrenz unterdrückt wird.

Leider läßt auch eine Ringöffnung des Phenyl-pentazols zum Benzoldiazo-azid (B im Schema S. 532) einen gleichartigen Einfluß der Substitution erwarten, wie eine

entsprechende Betrachtung der Grenzformeln lehrt. Die Zerfallskinetik der Aryl-pentazole beantwortet also die mechanistische Alternative nicht.

Beide Zerfallsmechanismen lassen eine *Beziehung zwischen Zerfallskonstante und dem Verhältnis von Primär- zu Sekundär-Stickstoff*, also k_1/k_2 , vermuten. Zwar können wir über die Aryl-Abhängigkeit von k_1 , also des Diazoazid-Zerfalls, noch keine Aussagen machen. Jedoch sollte k_2 , die Geschwindigkeitskonstante des Pentazol-Ringschlusses, dann absinken, wenn dieser mit der Einschränkung oder Unterdrückung polarer Substituenten-Effekte erkaufte werden muß. Mit steigender Halbwertszeit des Aryl-pentazols wäre somit eine Verstärkung des Weges über Pentazol im Parallelsystem, also fallendes k_1/k_2 , zu erwarten. Die funktionelle Beziehung zu k_1/k_2 sollte für die Reaktionswege A und B verschieden sein, aber in gleicher Richtung liegen.

Die Daten der Tab. 1 verraten für die *m*- und *p*-substituierten Phenyl-pentazole — cum grano salis — eine Beziehung der genannten Art. Mit zunehmender Stabilität sinken die k_1/k_2 -Werte von 6 bis auf nahezu 1. Die auftretenden Störungen können allerdings nicht wundernehmen, da z. B. die Abhängigkeit des k_1 von der Aryl-Substitution vernachlässigt wurde.

Besonderer Erwähnung bedürfen die *o*-substituierten Phenyl-pentazole, die überraschenderweise allesamt eine *hohe Zerfallsneigung* aufweisen (Tab. 1). Einem starken desaktivierenden Faktor der *o*-Substituenten, der nur sterischer Natur sein kann, überlagern sich die oben diskutierten polaren Effekte. Wenn man von Entropiefaktoren absieht, lehren die Daten, daß das Energieniveau des Grundzustandes stärker unter dem sterischen Einfluß der *o*-Substitution leidet als das des Übergangszustandes.

Die Interpretation ermangelt der Eindeutigkeit. Ein durch den *o*-Substituenten erzwungenes Herausdrehen des Pentazolrings aus der Ebene des Benzolkerns sollte geringer sein als bei den entsprechenden *o*-substituierten rotationsgehinderten Biphenyl-Abkömmlingen. Der nur fünfgliedrige Ring und die Abwesenheit von *o*-Substituenten vermindern den Raumanspruch des „nackten“ Pentazolkerns im Vergleich mit Phenyl; allerdings dürfen bei der Modellbetrachtung die Orbitale der freien Elektronenpaare der N-Atome 2 und 5 nicht vergessen werden. Falls die *o*-Substitution zum Verlassen der Koplanarität führt⁸⁾, ist kaum erkennbar, warum der Verlust an Koppelungsenergie im Übergangszustand geringer sein soll als im Grundzustand.

Andererseits erscheint ein Zerfall aus der koplanaren Konfiguration des Aryl-pentazols möglich. Die Förderung durch *o*-Substitution könnte auf eine VAN DER WAALS-Pressung, vielleicht auf eine gewisse Deformation des Pentazolsystems, zurückgehen. Hier würde eine geringere Schädigung des Energiespiegels des Übergangszustandes sogar plausibel erscheinen und die kinetischen Daten erklären.

Welchen Einfluß nimmt die *o*-Substitution auf die Bildungstendenz des Pentazolringes, also auf das Verhältnis k_1/k_2 ? K. CLUSIUS und M. VECCHI⁴⁾ schlossen aus ¹⁵N-Markierungsversuchen auf eine sterische Behinderung der Pentazolbildung. Allerdings gründete sich diese Annahme eines Orthoeffekts nur auf Versuche mit

⁸⁾ An *o*-substituierten 5-Aryl-tetrazolen läßt sich mittels UV-Spektrums eine sterische Mesomeriehemmung indizieren: R. M. HERBST und K. R. WILSON, J. org. Chemistry 22, 1142 [1957].

2.4.6-Tribrom- sowie 2-Nitro- und 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsalz, deren Reaktion mit Azid nur zu 4 %, 0,4 % bzw. gar nicht über Aryl-pentazol führte. Die Daten der Tab. 1 zeigen, daß man den sterischen Effekt streng vom polaren Einfluß dieser Substituenten separieren muß, der ebenfalls zu verminderter Pentazolbildung führt. Immerhin ist eine *sterische Beeinträchtigung durch o-Substitution*, wenngleich geringer, vorhanden. Beim Übergang vom 2-Methyl- zum 2.4.6-Trimethyl-benzoldiazoniumsalz sinkt nämlich die Beteiligung des Aryl-pentazols an der Gesamtreaktion von 25 % auf 7 %. Für Diskrepanzen zwischen den Daten der Züricher Arbeitsgruppe⁴⁾ und unseren Messungen ist möglicherweise weniger die unterschiedliche Methodik als die Verschiedenheit des Solvens verantwortlich⁹⁾.

Diese Arbeit genoß die dankenswerte Unterstützung der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. Fräulein L. BEHRINGER und Frau M. RENNER haben wir für fleißige Hilfe bei den kinetischen Messungen zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle kinetischen Messungen wurden mit reinen, krist. Aryldiazoniumchloriden, nach der Methode von E. KNOEVENAGEL¹⁰⁾ bereitet, ausgeführt. Die aus Methanol/Äther umgefällten Salze gaben in wäßr. Lösung mit Kaliumacetat keine Trübung.

Kinetik der sekundären Stickstoffentwicklung: Apparatur und Ausführung wurden bereits beschrieben¹⁾. Nach vorausgehender Bestimmung des Verhältnisses der primären und sekundären Stickstoff-Freisetzung wurden die Einwaagen so gewählt, daß man die Entwicklung von 10–25 ccm Sekundär-Stickstoff zeitlich verfolgen konnte. Bei ca. -10° wurde die Lösung des Aryldiazoniumchlorids in Methanol mit der methanolischen Lithiumazid-Lösung versetzt; die Wärmetönung der stürmisch ablaufenden Primärreaktion heizt dabei die Reaktionslösung auf etwa 0° auf, wie in Vorversuchen erprobt. Nach Einbringen des Reaktionsgefäßes in den 0° -Thermostaten begann die Ablesung. Bei der Auswertung wurde das lineare Stück im Diagramm $\log(V_{\infty} - V_t)$ gegen t berücksichtigt. Alle Messungen wurden mehrfach wiederholt.

Bei der Reaktion des *p*-Dimethylamino-benzoldiazoniumchlorids mit Lithiumazid unter den üblichen Bedingungen wurde im ersten Teil der sekundären Stickstoffentwicklung nullte Reaktionsordnung beobachtet. Es stellte sich heraus, daß schon beim bloßen Vereinigen der Komponenten in Methanol das schwerlösliche, farblose *p*-Dimethylaminophenyl-pentazol teilweise auskristallisiert. Wir haben die Zerfallsgeschwindigkeit sodann mit der gesättigten Lösung gemessen.

Verhältnis Primär-:Sekundär-Stickstoff (k_1/k_2): Bei den rasch zerfallenden Aryl-pentazolen mußte die früher beschriebene Methode¹⁾ modifiziert werden. 2–3 mMol des Diazoniumsalzes in 60 ccm Methanol wurden bei -58° mit 3–4,5 ccm einer 0,82 *m* Lithiumazid-Lösung versetzt. Nach vollständigem Abklingen der Primärreaktion wurde das N_2 -Volumen abgelesen. Beim Aufheizen auf $0-20^{\circ}$ erfolgte alsdann die Austreibung des Sekundär-Stickstoffs, dessen Endvolumen nach erneuter Thermostatisierung auf -58° ermittelt wurde. Abgesehen davon, daß man hier k_1/k_2 bei -58° mißt, sind diese Daten ebenso wie die Zerfallskonstanten der kurzlebigen Aryl-pentazole mit größeren Fehlern behaftet als die der stabileren Pentazole.

⁹⁾ Vgl. Tab. 1 bei R. HUISGEN und I. UGI¹⁾.

¹⁰⁾ E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2994 [1890].