

*2,4-Dihydrazino-s-triazin*: 1 g *IV* und 5 g *Hydrazinhydrat* werden in 5 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (86% d. Th.), Schmp. 223°.

$C_3H_7N_7$  (141.1) Ber. C 25.53 H 5.00 N 69.47 Gef. C 25.48 H 4.73 N 69.28

*2-Phenyl- und 2,4-Diphenyl-s-triazin*: a) 15.6 g *Benzamidin-hydrochlorid* und 29 g *I* werden auf 180° erhitzt und die klare Schmelze noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionslösung läßt man über Nacht stehen, der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, die Mutterlauge mit 200 ccm Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag mit dem ersten vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 2.5 g (16% d. Th.) *2-Phenyl-s-triazin*, Schmp. 61–62° (aus Methanol) (Lit.<sup>5)</sup>: 63–65°.

Der bei der Wasserdampfdestillation verbleibende Destillationsrückstand wird mehrere Male aus Äthanol/Wasser umgefällt. Ausb. 9.5 g (75% d. Th.) *2,4-Diphenyl-s-triazin*, Schmp. 78° (Lit.<sup>5)</sup>: 87–88°.

b) 15.6 g *Benzamidin-hydrochlorid* und 58 g *I* werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Ausb. 9.5 g (61% d. Th.) *2-Phenyl-s-triazin*, Schmp. und Misch-Schmp. 61–62°, und 2.5 g (22% d. Th.) *2,4-Diphenyl-s-triazin*, Schmp. und Misch-Schmp. 78°.

## GERHARD N. SCHRAUZER

### Ein Beitrag zum Mechanismus der Meerwein-Reaktion

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Januar 1961)

Präparative Versuche erbringen Hinweise für die Bedeutung von Kupfer(I)-chlorid-Olefin- $\pi$ -Komplexen bei der Meerwein-Reaktion. Bis-acrylnitril-nickel(0) reagiert mit *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter Bildung des Meerwein-Produktes. CuCl und CuBr bilden Komplexe mit Acrylnitril, deren Darstellung und Eigenschaften mitgeteilt werden. Auch Kohlenoxyd kann als Komponente bei der Meerwein-Reaktion fungieren. Führt man die Sandmeyer-Reaktion in Gegenwart von Kohlenoxyd durch, so bilden sich aromatische Carbonsäuren. Verwendet man als Überträger von Kohlenoxyd an Stelle von CuCl Metallcarbonyle, so entstehen außer den Carbonsäuren zum Teil auch Benzophenon-Abkömmlinge.

H. MEERWEIN, E. BÜCHNER und K. VON EMSTER<sup>1)</sup> entdeckten im Jahre 1939, daß die Sandmeyer-Reaktion in Gegenwart von Olefinen an Stelle von Arylhalogeniden  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -aryl-alkane nach Gl. (1) ergibt:



Die Reaktion wird durch Kupfersalz katalysiert; in den meisten Fällen ist dabei dem Kupfer(I)-chlorid die eigentliche katalytische Wirkung zuzuschreiben<sup>2)</sup>. Die Olefin-komponente kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden und umfaßt u. a. einfache

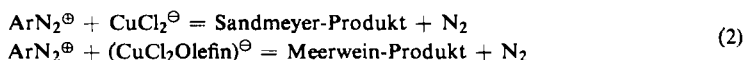
<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. **152**, 237 [1939].

<sup>2)</sup> J. K. KOCHI, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5090 [1955].

Äthylene,  $\alpha$ -ungesättigte Carbonylverbindungen, Chalkone, Zimtsäure und -Derivate, Cumarine, Acrylsäuren und -ketone, Acrylnitril, Acetylen, sowie konjugierte Diene<sup>3)</sup>.

#### A. MECHANISMUS DER MEERWEIN-REAKTION

Für die Reaktion wurden sowohl polare, als auch radikalische Mechanismen vorgeschlagen<sup>1, 3, 4)</sup>. Heute scheint jedoch ein radikalischer, oder zumindest radikaloider Reaktionsweg dem vorhandenen experimentellen Material am besten gerecht zu werden. Man nimmt an, daß die aus dem Diazoniumsalz freigesetzten Arylradikale mit den in der Lösung befindlichen Olefinen reagieren. Ob dabei wirklich „freie“ Arylradikale auftreten, ist noch ungeklärt. So vermuteten C. RONDESTVEDT und O. VOGL<sup>5)</sup>, daß intermediär Komplexe zwischen dem Diazoniumsalz, dem Olefin und dem Kupfersalz entstehen, aus denen durch innermolekularen Elektronenübergang die Reaktionsprodukte gebildet werden. Auch J. K. KOCH<sup>6)</sup> postulierte zu einem Zeitpunkt, als der homolytische Charakter der Reaktion noch nicht feststand, das Auftreten von Kupfer(I)-chlorid-Olefin-Komplexen. In Analogie zur Sandmeyer-Reaktion formulierte er die Meerwein-Reaktion durch Gl. (2):



Demnach sollte z. B. bei der Reaktion von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid mit Acrylnitril ein Kupfer(I)-chlorid-Acrylnitril-Komplex mit dem Diazoniumion reagieren. Da ihm aber der Nachweis eines derartigen Komplexes nicht gelang<sup>6)</sup>, maß er später der Komplexbildung des Kupfer(I)-chlorids mit den Olefinen keine wesentliche Bedeutung mehr zu<sup>7)</sup>.

#### B. REAKTION VON BIS-ACRYLNITRIL-NICKEL(0) MIT *p*-CHLORPHENYL-DIAZONIUMCHLORID

Die bevorzugte Bildung des Meerwein-Produktes ist so ausgeprägt, daß die jetzige Deutung des Mechanismus unbefriedigend erscheinen muß. Insbesondere bestehen ja auch Reaktivitätsunterschiede zwischen den unter Meerwein-Bedingungen und den auf andere Weise erzeugten Arylradikalen, was als Argument gegen das Auftreten von völlig freien Radikalen bei der Meerwein-Reaktion herangezogen wurde<sup>8)</sup>.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zunächst geklärt werden, ob Arylradikale überhaupt mit Olefin-Metallkomplexen unter Bildung des Meerwein-Produktes zu reagieren vermögen. Zur Beantwortung dieser Frage wurde die jüngst entdeckte Verbindung Bis-acrylnitril-nickel<sup>9)</sup> herangezogen. Dieser Nickelkomplex

<sup>3)</sup> Eine ausführliche Darstellung der M.-Reaktion von C. S. RONDESTVEDT findet sich in *Org. Reactions* 11, S. 189 ff., Verlag J. Wiley & Sons, New York 1960.

<sup>4)</sup> C. KOELSCH und V. BOECKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 412 [1944].

<sup>5)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2313 [1955].

<sup>6)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* 78, 1228 [1956].

<sup>7)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2942 [1957].

<sup>8)</sup> O. VOGL und C. S. RONDESTVEDT, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3067 [1955].

<sup>9)</sup> G. N. SCHRAUZER, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5310 [1959]; 82, 1008 [1960]; *Chem. Ber.* 94, 642 [1961].

erschien insofern als besonders geeignet, als er Acrylnitril über die Doppelbindung an das Nickelatom gebunden enthält und sehr reaktionsfähig ist. Die Reaktion von Bis-acrylnitril-nickel mit einer salzsauren Lösung von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid lief sogar in heterogenem System (der Nickelkomplex ist unlöslich) ab. Das Nickel wurde dabei ionisiert und es entstand das Meerwein-Produkt in 24-proz. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Bis-acrylnitril-nickel. Damit war im Prinzip erwiesen, daß bestimmte Metall-Olefin-Komplexe mit Aryl-diazoniumhalogeniden im Sinne der Meerwein-Reaktion zu reagieren vermögen.

#### C. ACRYLNITRIL-KOMPLEXE DER KUPFERHALOGENIDE

Das voranstehende Ergebnis veranlaßte, die Darstellung, oder zumindest den Nachweis von Kupferhalogenid-Acrylnitril-Komplexen nochmals zu versuchen. Es konnte festgestellt werden, daß sich CuCl und CuBr exotherm in Acrylnitril auflösen, während CuI und CuCN praktisch unlöslich sind. Aus den Lösungen lassen sich durch Abkühlen, oder durch Zusatz von Diäthyläther farblose Kristalle von 1:1-Addukten isolieren. Das Addukt des CuCl ist stabiler als das des CuBr; aus Tensionsmessungen ergibt sich eine Bildungswärme von 7 bzw. von 0.3 kcal/Mol (bezogen auf flüssiges Acrylnitril). Beide Komplexe verwittern an der Luft unter Abgabe von Acrylnitril. Sie sind jedoch in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit unverändert haltbar. Auch vom CuCl<sub>2</sub> konnte ein Acrylnitril-Addukt erhalten werden, dessen Bildungswärme (bez. auf flüss. Acrylnitril) 2.9 kcal/Mol beträgt. Übergießt man den CuCl-Acrylnitril-Komplex mit einer Diazoniumsalzlösung, so tritt heftige Reaktion unter Stickstoffentwicklung ein; die katalytische Wirkung des CuCl wird durch die Komplexbildung nicht erkennbar geschwächt.

Was die Struktur dieser Komplexe betrifft, so erlaubt die Infrarot-Analyse eine eindeutige Entscheidung darüber, ob das Acrylnitril über die Doppelbindung oder über die Nitrilgruppe an das Kupferion gebunden ist. So beobachtet man beim CuCl-Komplex eine Erniedrigung der Doppelbindungsfrequenz von 1603 nach 1502/cm und eine Verschiebung der  $\gamma$ C—H-Deformationsschwingungen von 967 auf 945 bzw. 928/cm. Die Nitrilbande, die nur mit schwacher Intensität erscheint, veränderte dagegen ihre Lage nur wenig (von 2229/cm in flüss. Acrylnitril auf 2217/cm). Das IR-Spektrum des CuCl-Komplexes entspricht somit völlig dem eines Metall-Olefin-Komplexes<sup>10)</sup>. Es weist auch formal Ähnlichkeit mit dem des Bis-acrylnitril-nickels auf<sup>11)</sup>. Die Bindung des Acrylnitrils muß daher im wesentlichen über die Doppelbindung erfolgen. Das Spektrum des CuBr-Adduktes ist dem des CuCl sehr ähnlich. Anders ist dies jedoch bei dem Acrylnitril-Komplex des CuCl<sub>2</sub>. Hier tritt eine Erhöhung der Nitrilfrequenz nach 2280/cm ein, während die Doppelbindungsfrequenz und die  $\gamma$ C—H-Deformationsschwingungen praktisch unverändert bleiben. In diesem Komplex muß das Acrylnitril daher über die Nitrilgruppe gebunden sein. Erhöhungen der Nitrilfrequenz treten allgemein bei Metallhalogenid-Nitrilkomplexen auf<sup>12)</sup>.

10) a) H. J. TAUFEN, M. MURRAY und F. CLEVELAND, J. Amer. chem. Soc. 63, 3502 [1941];

b) J. CHATT und L. A. DUNCANSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 2939.

11) H. P. FRITZ und G. N. SCHRAUZER, Chem. Ber. 94, 650 [1961].

12) H. J. COERVER und C. CURRAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 3522 [1958].

D. BEDEUTUNG VON  $\text{CuCl}$ -OLEFINKOMPLEXEN BEI DER MEERWEIN-REAKTION

Kupfer(I)-chlorid bildet mit vielen Olefinen Komplexe, deren Bildungswärmen in der Größenordnung von 10 kcal/Mol liegen<sup>13)</sup> und die auch in wäßriger Phase<sup>14)</sup> nachgewiesen werden können. Da die Konzentration an  $\text{CuCl}$  bei der Meerwein-Reaktion gering im Vergleich zur Olefinkonzentration ist (Größenordnung 0.01 Äquivalente), wäre die Bildung von Komplexen auch auf Grund des Massenwirkungsgesetzes begünstigt. Die Stabilität der Kupferhalogenid-Olefinkomplexe fällt in der Reihenfolge  $\text{CuCl}-\text{CuBr}-\text{CuJ}$  stark ab. Vom  $\text{CuJ}$  sind keine Olefinkomplexe bekannt<sup>13)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß auch  $\text{CuCN}$  keine Olefinaddukte bildet. Führt man die Meerwein-Reaktion in Gegenwart von Cyanidionen und mit  $\text{CuCN}$  als Katalysator durch, so entsteht fast nur das Arylnitril<sup>6)</sup>. Die Tatsache, daß das  $\text{CuCN}$  nicht oder nur wenig zur Bildung von Olefinkomplexen neigt, ist somit möglicherweise für die selektive Bildung der Nitrile verantwortlich.

## E. CARBONYLIERUNG VON ARYL-RADIKALEN UNTER DEN BEDINGUNGEN DER SANDMEYER-REAKTION

Eine weitere Stütze der Hypothese, nach der bei der Meerwein-Reaktion  $\text{CuCl}$ -Olefinkomplexe eine Rolle spielen, sollte die Einbeziehung von Kohlenoxyd als Reaktionskomponente bei der Meerwein-Reaktion erbringen.  $\text{CuCl}$  bildet ja bekanntlich eine Additionsverbindung  $\text{CuCl}(\text{CO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in der das Kohlenoxyd ähnlich wie in den Metallcarbonylen gebunden sein dürfte<sup>15)</sup>. Die Bildungswärme dieser Verbindung liegt in der Größenordnung von 10 kcal; die Stabilität sollte demnach hinreichen, um den bevorzugten Ablauf der Meerwein- vor der Sandmeyer-Reaktion zu klären.

Bei der Umsetzung von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid mit  $\text{CuCl}(\text{CO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 5–10°, in Gegenwart von Aceton, wurde tatsächlich *p*-Chlor-benzoesäure, allerdings nur in Spuren (0.1%) erhalten. Es wurde aber beobachtet, daß Aceton auf das feste

Tab. 1. Hochdruck-Carbonylierung von Arylradikalen unter den Bedingungen der Sandmeyer-Reaktion (CO: 200 at). Es wurden jeweils 75 mMol des Diazoniumchlorids eingesetzt.

		-diazoniumchlorid				
1.	<i>p</i> -Chlorphenyl-	Zusatz von $\text{CuCl}$ in mMol	10	5	1	0.7
		Carbonsäure %	1	2.5	4	10
2.	2.5-Dichlorphenyl-	Zusatz von $\text{CuCl}$ in mMol	5	3	1	0.1
		Carbonsäure %	3	7	12.4	10
3.	<i>p</i> -Nitrophenyl-	Zusatz von $\text{CuCl}$ in mMol	5	3	0.4	
		Carbonsäure %	1	5	17	

$\text{CuCl}(\text{CO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zersetzend einwirkt. Die Reaktion wurde daher ohne Zusatz von Aceton mit  $\text{CuCl}$  als Katalysator und bei 200 at CO im Schüttelautoklaven durchgeführt. Die Ausbeuten an verschiedenen Arylcarbonsäuren lagen in der Größenordnung von 10 bis 17%. Grundsätzliche Schwierigkeiten dürfte die kontinuierliche

<sup>13)</sup> vgl. GMELINS Handbuch, „Kupfer“, Syst. Nr. 60, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1958.

<sup>14)</sup> R. KEEFER, L. ANDREWS und R. KEPNER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3906 [1949].

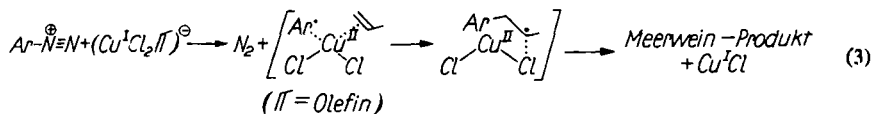
<sup>15)</sup> W. HIEBER und E. FACK, Z. anorg. allg. Chem. 236, 83 [1938].

Sättigung des CuCl mit CO bereiten und eine der Hauptursachen für die bisher nur mäßigen Ausbeuten an Carbonylierungsprodukten sein (vgl. Tab. 1). Als versuchsweise Aceton zu den Reaktionslösungen gegeben wurde, sank die Ausbeute an Carbonylierungsprodukt stark ab. In allen Fällen entstand daneben in der Hauptsache das Sandmeyer-Produkt. Benzoldiazoniumchlorid ließ sich unter den hier angewandten Bedingungen noch nicht carbonylieren, da diese Diazoniumverbindung bereits zu leicht nach anderen, meist polaren Chemismen zerfällt.

Die Carbonylierbarkeit von Arylradikalen unter Sandmeyer-Bedingungen legte nahe, an Stelle des CuCl(CO)-Komplexes Metallcarbonyle als Überträger von Kohlenoxyd einzusetzen. Bei der Reaktion von Diazoniumsalzen mit stöchiometrischen Mengen von Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub> und Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in salzsaurer Lösung entstehen als Hauptprodukte aromatische Carbonsäuren mit bis zu 40-proz. Ausbeute. In einigen Fällen konnten daneben auch Benzophenonderivate isoliert werden. Da die Metallcarbonyle in wäßriger Phase unlöslich sind, muß die Reaktion in Gegenwart eines Löslichkeitsvermittlers (z. B. Aceton oder Methanol) durchgeführt werden. Im Temperaturbereich von 5–10° setzt eine starke CO- und N<sub>2</sub>-Entwicklung ein; 1 Mol. Metallcarbonyl reagiert nach bisherigen Erfahrungen jeweils mit bis zu zwei Diazoniumionen. Es wird dabei oxydativ abgebaut; die starke CO-Entwicklung ist auf die Unbeständigkeit der entstehenden Me(CO)<sub>x</sub><sup>2⊕</sup>-Kationen zurückzuführen.

#### FOLGERUNGEN

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bringen Hinweise für die Bedeutung von CuCl-Olefin-Komplexen bei der Meerwein-Reaktion und machen die Annahme plausibel, daß sich die Bildung der Reaktionsprodukte innerhalb von komplexen Übergangszuständen vollzieht. Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß auch die von M. S. KHARASCH<sup>16)</sup> entdeckte Reaktion von Perestern mit Olefinen in Gegenwart von Kupfersalz von einigen Autoren<sup>17,18)</sup> unter der Annahme von komplexen Übergangszuständen formuliert wird. Da die Meerwein-Reaktion aber ein ungewöhnlich breites Anwendungsfeld besitzt, sind Verallgemeinerungen nur mit größter Vorsicht möglich. Wir schlagen für eine Gruppe typischer, d. h. durch CuCl katalysierter Meerwein-Reaktionen den im Formelschema (3) wiedergegebenen Reaktionsweg vor:



Im Sinne von (3) nehmen wir an, daß das im Wirkungsbereich des Kupferions entstehende Arylradikal bevorzugt mit dem komplexgebundenen Olefin unter Bildung eines Arylradikal-Chlorat-Komplexes reagiert, das nun ein Chloratom aus dem Kupfer(II)-chlorid aufnimmt und so in das Meerwein-Produkt übergeht. Daß die letzte Stufe dieser

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **81**, 5819 [1959].

<sup>17)</sup> D. B. DENNEY, D. Z. DENNEY und G. FEIG, Tetrahedron Letters [London] **15**, 5819 [1959].

<sup>18)</sup> S. O. LAWESSON und C. BERGLUND, Tetrahedron Letters [London] **2**, 4 [1960].

Reaktion so verläuft, folgt aus neueren Arbeiten<sup>19,20</sup>.  $\text{CuCl}_2$  ist demnach ein wirkungsvoller Radikalfänger (scavenger), der Radikale nach der Gleichung



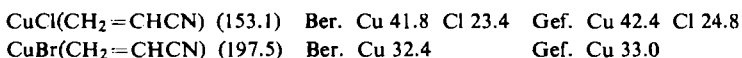
in die entsprechenden Halogenverbindungen überführt. Inwieweit die verschiedene Stabilität von  $\text{CuCl}$ -Olefinkomplexen gegebenenfalls die Ausbeuten an Meerwein-Produkt mit beeinflusst, müssen weitere Untersuchungen klären.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit auf das herzlichste. Dem Direktor des Hauptlaboratoriums der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Herrn Dr. ADOLF STEINHOFER, bin ich für wertvolle Sachspenden zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts und anregende Diskussionen.

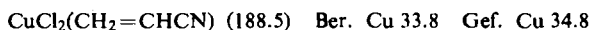
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Umsetzung von p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid mit  $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN})_2$ :* Zunächst wurde eine Lösung von p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid nach KOCHI<sup>2)</sup> (Methode IV der zit. Arbeit) bereitet. Ein aliquoter Teil der so erhaltenen Lösung, der 50 mMol Diazoniumsalz entsprach, wurde mit 50 ccm Aceton versetzt. Zu der durch Eis gekühlten Mischung wurde jetzt frisch bereitetes Bis-acrylnitril-nickel(0)<sup>9)</sup> (5 g, entspr. 30 mMol) auf einmal zugegeben. Schwache Gasentwicklung zeigte den Beginn einer Reaktion an, die unter Verbrauch des eingesetzten Bis-acrylnitril-nickels nach 3 Stdn. beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Äther extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen, filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Da das Meerwein-Produkt, die 4. $\alpha$ -Dichlor-dihydrozimtsäure, schwierig zu charakterisieren ist, wurde diese in 4-Chlor-zimtsäure übergeführt: Der Rückstand wurde mit 2 n NaOH versetzt und das Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Extraktion mit Äther fiel beim Ansäuern ein gelblich gefärbtes Produkt aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 247–250° schmolz und mit authent. 4-Chlor-zimtsäure (Schmp. 249–250°) keine Depression ergab. Ausb. 1.25 g, entspr. 24%, bez. auf eingesetztes Bis-acrylnitril-nickel.

*Darstellung von Acrylnitril-Addukten der Kupferhalogenide:* Kupfer(I)-chlorid oder -bromid wurde unter Luftausschluß in frisch destilliertem Acrylnitril gelöst. Aus konzentrierteren Lösungen fiel das Acrylnitril-Addukt bereits beim Abkühlen durch ein Aceton-CO<sub>2</sub>-Gemisch in fast farblosen Kristallen aus; aus verdünnteren erhält man die gleiche Substanz durch Zusatz von Diäthyläther. Das überstehende Lösungsmittel wurde abgegossen, das zurückbleibende Komplexsalz unter gleichzeitiger Eiskühlung im Ölpumpenvakuum von noch anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die Komplexe wurden in abgeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt.



Zur Darstellung von  $\text{CuCl}_2(\text{CH}_2=\text{CHCN})$  wurden einige Gramm wasserfreien  $\text{CuCl}_2$  mehrere Stunden mit Acrylnitril unter Rückfluß erhitzt. Das  $\text{CuCl}_2$  wandelte sich dabei in ein gelbliches Pulver um.



*Messungen der Zersetzungsdrucke:* Die Substanzen wurden jeweils in das Isoteniskop eingebracht und der Zersetzungsdruck wie üblich durch Kompensation gemessen. Der Gleich-

<sup>19)</sup> J. K. KOCHI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4815 [1957].

<sup>20)</sup> J. KUMAMOTO, H. E. DELAMARE und F. F. RUST, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1935 [1960].

gewichtsdruck stellte sich nach unseren Erfahrungen rasch und reversibel ein. Die erhaltenen Werte zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Zersetzungsdrucke der dargestellten Kupferhalogenid-Acrylnitril-Komplexe

CuCl(CH <sub>2</sub> =CHCN)			CuBr(CH <sub>2</sub> =CHCN)			CuCl <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> =CHCN)		
T°K	p(Torr)	p(ber.)	T°K	p(Torr)	p(ber.)	T°K	p(Torr)	p(ber.)
305.6	22	20	294.1	81	78	294.1	44	41
310.6	31	30	301.8	122	111	305.3	77	79
322.3	73	73	310.2	164	161	314.1	130	131
331.0	125	132	314.5	199	193	318.0	161	161
334.1	166	163	321.7	262	259	324.7	250	228
338.7	213	221	326.1	300	308	331.0	319	313
342.9	285	290						
347.0	377	376						
350.6	490	470						
(log p ber. = -3.260 · 10 <sup>3</sup> /T + 11.970)			(log p ber. = -1.795 · 10 <sup>3</sup> /T + 7.993)			(log p ber. = -2.340 · 10 <sup>3</sup> /T + 9.565)		
ΔH (bez. auf gasf. Acrylnitril): 14.9 kcal/Mol			8.2 kcal/Mol			10.8 kcal/Mol		
ΔH (bez. auf flüss. Acrylnitril): 7.0 kcal/Mol			0.3 kcal/Mol			2.9 kcal/Mol		

*Carbonylierung von Arylradikalen unter Sandmeyer-Bedingungen:* Die Hochdruck-Carbonylierungen wurden in 250-ccm-Edelstahl-Schüttelautoklaven durchgeführt. Sie wurden zunächst mit den frisch bereiteten und gekühlten, salzsauren Lösungen des Diazoniumsalzes<sup>21)</sup> beschickt. Der Katalysator (eine Lösung von CuCl in konz. Salzsäure) wurde in ein am Autoklavenverschluß angebrachtes Gefäß eingefüllt, so daß er sich nicht vorzeitig mit der Diazoniumsalzlösung vermischte. Dann wurde zur Sättigung des CuCl Kohlenoxyd aufgepreßt, die CuCl-Lösung durch Kippen des Autoklaven mit der Reaktionslösung vermischt und der CO-Druck auf 200 at gesteigert. Nach 3 Tagen wurden die Autoklavenausträge aufgearbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden zunächst in Diäthyläther gelöst und dann mit 2 n NaOH ausgezogen. Die Säuren, die beim Ansäuern der alkalischen Eluate ausgefallen waren, wurden umkristallisiert und mittels der Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Präparaten identifiziert. Außer der Carbonsäure entstand in allen Fällen das Sandmeyer-Produkt in guten Ausbeuten. Daneben konnten nur noch geringe Mengen gefärbter, nicht näher untersuchter Azoverbindungen nachgewiesen werden. Als zur Diazoniumsalzlösung Aceton (10–15 ccm) zugesetzt wurde, sank die Ausbeute an Carbonylierungsprodukt stark ab.

*Umsetzung von Metallcarbonylen mit Diazoniumsalzen:* Setzt man Metallcarbonyle ohne Löslichkeitsvermittler zu wäßrigen Diazoniumsalzlösungen, so findet nur eine geringe Gasentwicklung statt. Durch Zusatz von Aceton oder Methanol wird die Gasentwicklung jedoch sehr lebhaft, da das Metallcarbonyl jetzt in homogener Phase reagiert.

a) Umsetzungen von Diazoniumsalz mit Fe(CO)<sub>5</sub> im Unterschluß: 75 mMol des aromatischen Amins wurden zunächst wie angegeben diazotiert. Zu dieser Lösung wurden 4.0 ccm

<sup>21)</sup> Diazotierungsvorschrift: 75 mMol des aromatischen Amins wurden in 30 ccm konz. HCl und 75 ccm Wasser gelöst und mit Eis gekühlt. Daraufhin ließ man unter starkem Rühren 5.3 g NaNO<sub>2</sub> in 15 ccm Wasser zutropfen und zerstörte das überschüssige Nitrit durch Zusatz von Amidosulfonsäure. Schließlich wurde noch 20 Min. lang Stickstoff durch die Lösung geblasen.

(etwa 34 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 300 ccm Aceton zugesetzt. Es begann eine lebhaft Gasentwicklung; das Reaktionsgemisch wurde gerührt und durch Kühlung im Temperaturbereich von  $5-10^\circ$  gehalten. Nach 12 Stdn. wurde die Reaktionslösung auf 80 ccm eingengt. Die zurückgebliebenen organischen Anteile wurden mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit  $2\ n$  NaOH ausgezogen. Die Isolierung und Reinigung der Säuren geschah wie üblich. Die Neutralanteile in der Ätherschicht wurden nach dem Trocknen auf verschiedene Weise weiterverarbeitet; Benzophenon-Derivate konnten in dieser Versuchsreihe nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Umsetzungen von Diazoniumsalzen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im Unterschluß

Diazoniumverbindung (eingesetzte Menge je 75 mMol)	Säure	Schmp. gef.	Schmp. Lit.	Nebenprodukte
<i>p</i> -Chlorphenyl-	4.85 g 31 mMol (41%)	238—240°	241.5°	15 mg <i>p</i> -Dichlorbenzol neben Harz
<i>p</i> -Nitrophenyl-	3.2 g 19 mMol (25%)	238—239°	240°	3.2 g <i>p</i> -Nitrochlorbenzol
<i>p</i> -Methylphenyl-	1.2 g 9 mMol (12%)	179°	180°	20 mg <i>p</i> -Chlor-toluol, 1.4 g unidentifiz. Öl
<i>p</i> -Methoxyphenyl-	1.9 g 12.5 mMol (17%)	178—182°	182°	2.2 g <i>p</i> -Methoxychlorbenzol
$\alpha$ -Naphthyl-	Spur			tiefgefärbte Zersetzungsprodukte
Phenyl-	1.0 g 8 mMol (11%)	118—119°	121.7°	2.5 g Öl, das kein Dinitrophenylhydrazon bildete

b) Umsetzung von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überschuß: Als eine Lösung von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid (entspr. 75 mMol) mit 500 ccm Methanol (oder Aceton) verdünnt und mit 13.5 ccm (etwa 100 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bei  $+5^\circ$  versetzt wurde, lief die Reaktion wesentlich rascher ab und war innerhalb von 40 Min. beendet. Die Aufarbeitung ergab 1 g *p*-Chlor-benzoesäure (9%, bez. auf die eingesetzte Menge Diazoniumsalz), Schmp.  $238-240^\circ$ , nach dem Umkristallisieren aus Äthanol  $241^\circ$ . Im Neutralanteil wurden 4.2 g *p*-Dichlorbenzophenon (44%), Schmp. und Misch-Schmp. (aus Äthanol)  $144-145^\circ$ , isoliert. Auch das IR-Spektrum erwies die Identität mit *p*-Dichlorbenzophenon.

c) Umsetzungen mit Nickel- und mit Kobaltcarbonyl: Nickelcarbonyl reagierte unter den bei b) beschriebenen Bedingungen heftig. Es fiel ein gelbes, kristallines Produkt aus, dessen fraktionierte Kristallisation in der Hauptsache *p*-Chlor-benzoesäure (Schmp.  $238-239^\circ$ ), neben *p*-Dichlorbenzophenon (Schmp.  $137-138^\circ$ ) und geringen Mengen einer zwischen  $168$  bis  $179^\circ$  schmelzenden und noch nicht identifizierten, gelblichen Substanz ergab.

Kobaltcarbonyl (4.5 g) wurde in 150 ccm Aceton unter Kühlung gelöst und mit Diazoniumsalzlösung ( $\frac{1}{3}$  eines Ansatzes von *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid nach <sup>21)</sup>) vermischt. Die Lösung färbte sich unter heftiger Gasentwicklung grün. Nach 20 Min. wurde mit 300 ccm Wasser verdünnt und gekühlt. Es schieden sich Kristalle ab (1.1 g, entspr. 28%), die bei  $238^\circ$  schmolzen und sich als identisch mit *p*-Chlor-benzoesäure erwiesen.

d) Umsetzungen mit Molybdän- und mit Chromcarbonyl verliefen bisher negativ.