

EUGEN MÜLLER und HERMANN HAISS

Über Diazoverbindungen, XV¹⁾*N*-Nitroso-triazene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 4. November 1961)

Darstellung, Eigenschaften und Konstitutionsbeweis der *N*-Nitroso-triazene werden mitgeteilt. Sie sind wie die isomeren Diazoanhydride sehr labile, explosionsfähige Verbindungen. Die leichte Entnitrosierung zu Triazenen ist charakteristisch. Der Zerfall der *N*-Nitroso-triazene und ihre Reaktionen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. polymerisierbaren Verbindungen zeigen das typische Bild einer Radikalreaktion.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Diazoverbindungen²⁾ interessierte uns die Herkunft von Triazenen bei der Nitrosierung aromatischer Amine in indifferenten Medien. Bereits J. GOERDELER³⁾ und Mitarbb. deuten die Bildung der Triazene durch Hydrolyse intermediär auftretender *N*-Nitroso-triazene, ohne diese Stoffe selbst zu isolieren. Dagegen berichteten russische Forscher⁴⁾, daß sie *N*-Nitroso-triazene als gelbe, sehr explosive Verbindungen durch Umsetzung verdünnter wäßriger Lösungen von *anti*-Diazotaten mit Diazoniumsalzen erhalten hätten. Da nach eigenen unveröffentl. Beobachtungen hier mit der Bildung der Diazoanhydride Bambergers gerechnet werden muß, suchten wir nach einer eindeutigen Synthese der *N*-Nitroso-triazene. Wir berichten im folgenden über deren Synthese und Eigenschaften. Verbindungen dieser Art sind, ähnlich den Diazoanhydriden Bambergers, explosiv, lassen sich aber in der Kälte isolieren und zerfallen unter Bildung instabiler freier Radikale.

I. DARSTELLUNG DER *N*-NITROSO-TRIAZENE

Wir vermochten instabile primäre aliphatische²⁾ und aromatische⁵⁾ *N*-Nitrosamine aus Aminen mit Nitrosylchlorid in absol. Äther bei -80° zu erhalten; ähnliche Versuchsbedingungen haben wir zur Lösung des vorliegenden Problems angewendet.

Während jedoch bei der Synthese primärer *N*-Nitrosamine überschüssiges Amin den während der Reaktion sich bildenden Chlorwasserstoff abfängt



und somit unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von Diazoniumsalzen und Wasser, weitgehend unterdrückt, erscheint die Anwendung überschüssigen Tri-

1) XIV. Mittel.: E. MÜLLER und H. HUBER-EMDEN, Liebigs Ann. Chem. 649, 70 [1961].

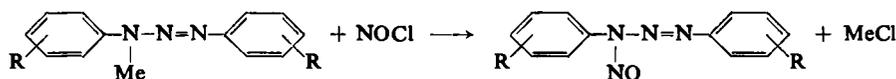
2) E. MÜLLER, H. HAISS und W. RUNDEL, Chem. Ber. 93, 1541 [1960].

3) J. GOERDELER, K. DESELAERS und A. GINSBERG, Chem. Ber. 93, 963 [1960]; Andeutungen für das Auftreten labiler *N*-Nitroso-triazene macht ferner P. GRIESS, Liebigs Ann. Chem. 137, 53 [1866].

4) J. W. GRATSCHEW, G. G. GUSSEW und D. S. SAWELSKI, J. allg. Chem. (russ.) 27, 2820 [1957].

5) Noch unveröffentlicht.

azens wegen seiner geringen Basizität nicht erfolversprechend. Andererseits bilden Triazene Alkali- und Schwermetallverbindungen⁶⁾, deren Umsetzung mit Nitrosylchlorid sich für die Synthese der *N*-Nitroso-triazene besonders vorteilhaft erwiesen hat, z. B.



Me = Li, Na, Ag

R = H, Cl, NO₂, CH₃, OCH₃

I – IX, R siehe Tab. 1

Die anfallenden gelben, ätherischen Lösungen ergeben beim Aufarbeiten bei –40° hellgelbe, kristalline Produkte. Auf diesem Wege haben wir die *N*-Nitrosoverbindungen I–IX dargestellt.

II. EIGENSCHAFTEN DER *N*-NITROSO-TRIAZENE

a) Zerfallstemperaturen

Die Nitroso-triazene I–IX zerfallen oberhalb von 0° spontan. Die Zerfallstemperatur ist dabei von der Substitution in den aromatischen Ringen abhängig (Tab. 1)⁷⁾.

Tab. 1. Zerfallstemperaturen der festen *N*-Nitroso-triazene I–IX

<i>N</i> -Nitroso-triazene	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
substit. in Position R	<i>p.p'</i> H	<i>p.p'</i> CH ₃	<i>p.p'</i> OCH ₃	<i>p.p'</i> Cl	<i>o.o'</i> Cl	<i>m.m'</i> Cl	<i>p.p'</i> NO ₂	<i>p.p'</i> NO ₂ (<i>p</i>), CH ₃ (<i>p'</i>)	<i>p.p'</i> Cl(<i>p</i>), H(<i>p'</i>)
Zerfallstemp. in °C	–10	–10	–20	0	0	–10	0	–10	–20

Die angegebenen Zerfallstemperaturen beziehen sich auf Triazenderivate, die über die Silberverbindung gewonnen wurden. Geht man von den ätherlöslichen Lithiumverbindungen der Triazene aus, so ist die Reinigung der Triazenderivate wegen der notwendigen Entfernung der anorganischen Salze erschwert. Aus den Natriumsalzen der Triazene bilden sich bei der Umsetzung mit Nitrosylchlorid äußerst gefährliche Verbindungen, die schon bei Berührung mit einem Holzspatel kräftig explodieren. Dagegen lassen sich die über die Silberverbindungen hergestellten *N*-Nitroso-triazene unterhalb ihrer jeweiligen Stabilitätstemperatur nur durch Anschlagen mit einem Hammer oder durch kräftiges Reiben mit einem Metallspatel zur Explosion bringen. (Vorsicht beim Aufbewahren! Nie in ein Glasgefäß bringen, da dann unter merklicher Selbsterwärmung spontan Explosion erfolgen kann!) Dagegen lassen sich die Stoffe auf kalten Tontellern oder Filterpapier bei der angegebenen Temperatur ziemlich gefahrlos aufbewahren und handhaben.

Als weitaus beständigstes *N*-Nitroso-triazene erwies sich – ähnlich wie in der Reihe der Diazoanhydride⁸⁾ – das *p.p'*-Dichlortriazenderivat (IV), dessen Zerfall bei 0°

⁶⁾ W. BECKH und J. TAFEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2315 [1894], und P. GRIESS, Liebigs Ann. Chem. 137, 53 [1866].

⁷⁾ Die Substanzen VI, VII und VIII werden bereits durch Luftfeuchtigkeit hydrolytisch in das Triazen und salpetrige Säure gespalten.

⁸⁾ TH. KAUFFMANN, H. O. FRIESTAD und H. HENKLER, Liebigs Ann. Chem. 634, 64 [1960].

sich über ca. 120 Stdn. erstreckt. Besonders labil ist dagegen die unsymmetrisch substituierte Verbindung IX.

b) IR-Spektren

Von II und IV kann man bei entsprechend vorsichtiger Arbeitsweise (vgl. Versuchs- teil) die IR-Spektren aufnehmen.

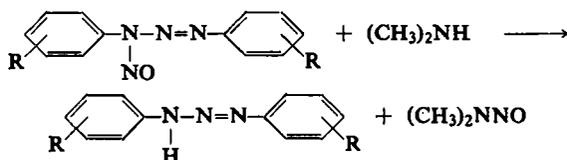
Der Vergleich der IR-Spektren mit denen der entsprechenden Triazene ergibt, daß bei 1458, 1050, 887, 792 und 727/cm (II) bzw. 1470, 1258, 1087, 1049, 885, 777 und 769/cm (IV) neue starke Banden auftreten, die offensichtlich der *N*-Nitroso-triazen-Gruppierung zukommen; N—H-Banden fehlen. Eine exakte Zuordnung der neuen intensiven Banden ist ohne Isotopenmarkierung allerdings nicht möglich, doch sind beide Spektren mit der von uns vorgeschlagenen *N*-Nitroso-triazen-Struktur verträglich.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit kann die Bande bei 1458 bzw. 1470/cm der Nitroso- gruppe zugeordnet werden, da eine analoge Bande in den Spektren sekundärer Nitros- amine mit Sicherheit als N=O-Schwingung identifiziert wurde⁹⁾.

III. ZUR FRAGE DER KONSTITUTION DER VERBINDUNGEN I—IX

Wenngleich die Synthese unserer Stoffe schon kaum eine andere Konstitution als die von *N*-Nitroso-triazenen zuläßt, haben wir einige Reaktionen zur weiteren Sicherung und auch in bezug auf die von den russischen Autoren als *N*-Nitroso- triazene angesprochenen Verbindungen ausgeführt.

Unsere *N*-Nitroso-triazene lassen sich relativ leicht entnitrosieren. Mit einem Über- schuß an Methylamin oder Dimethylamin bzw. ätherischem Kaliumäthylat erhält man praktisch quantitativ die schmelzpunktreinen Triazene und Monomethyl- bzw. Dimethyl-nitrosamin. Das Monomethyl-nitrosamin geht dabei in Diazomethan²⁾ über. Z. B.



Auch Chlorwasserstoff oder ein Gemisch von Flußsäure und Bortrifluorid in absol. Äther führen bei -40° zur quantitativen Entnitrosierung unter Bildung der bei tiefen Temperaturen beständigen gelben Triazeniumsalze. Bortrifluorid-ätherat in absol. Äther liefert bei -40° langsam, aber mit sehr guten Ausbeuten, das entsprechende Diazoniumfluoroborat. Mit wäßriger Pikrinsäure erhält man neben dem Diazonium- pikrat auch das substituierte Aniliniumsalz. Das reaktive Bild ist eindeutig. Entweder findet nur eine Entnitrosierung zum Triazen statt, oder es schließt sich ein Zerfall in Diazonium- und Aniliniumsalz an. Die praktisch vollständige Bildung des Diazonium- salzes bei der Umsetzung mit Bortrifluorid-ätherat dürfte auf einer nachträglichen Diazotierung des primär gebildeten Aniliniumsalzes beruhen, wofür auch die längere Versuchsdauer spricht.

⁹⁾ 1460/cm in *N*-Methylphenyl-nitrosamin; Privatmittel. von Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE, Göttingen, dem an dieser Stelle gleichzeitig für die Diskussion unserer Spektren gedankt sei.

Die Tendenz zur Entnitrosierung hängt von der Substitution der aromatischen Kerne ab. Elektronenanziehende Substituenten wie die Nitrogruppe erhöhen die Acidität des Triazens und damit die Hydrolyseneigung des Nitrosoproduktes.

Mit diesen Befunden dürfte die Konstitution unserer neuen Verbindungen als *N*-Nitroso-triazene sichergestellt sein¹⁰⁾.

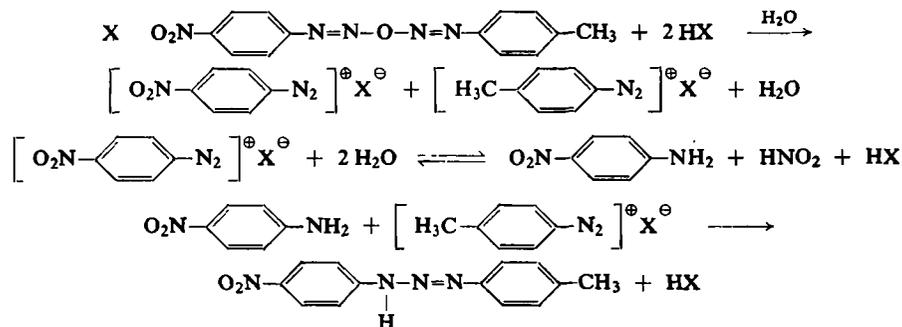
IV. WAS SIND DIE GRATSCHEW-VERBINDUNGEN?

Gegen eine Identität beider Verbindungstypen sprechen schon die charakteristischen Verschiedenheiten der IR-Spektren⁸⁾ unserer Verbindung VIII mit der isomeren Gratschew-Verbindung X sowie die weitaus größere Löslichkeit unserer Stoffe¹¹⁾. Die Umsetzung mit Phenolen und mit Pikrinsäure verläuft bei der Gratschew-Verbindung X ganz analog den Reaktionen der Diazoanhydride⁸⁾ unter praktisch quantitativer, rascher Bildung der entsprechenden Farbstoffe bzw. Diazoniumpikrate.

I–IX reagieren dagegen mit den genannten Reagenzien unter teilweiser Entnitrosierung und anschließender Spaltung des entstehenden Triazens in Diazoniumpikrat und Aniliniumpikrat (s. S. 1257). Diese Reaktionsweise konnte bei der Spaltung von X nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu der Umsetzung unserer Verbindungen mit Methylamin erhält man bei dem gleichen Versuch mit X aus der einen Molekühälfte quantitativ das Methylammonium-*p*-nitrobenzol-antidiazotat. Der andere nicht wieder gefundene Molekülteil dürfte in dem rotbraunen Diazoharz enthalten sein¹²⁾. Das der Substanz X entsprechende Triazen wurde nicht aufgefunden.

Auch das in GRATSCHEW'S Beweisführung wichtigste Argument, die Bildung von Triazen und salpetriger Säure bei der sehr langsamen und unvollständigen Umsetzung seiner Stoffe mit wäßriger Amidosulfonsäure, ist nicht stichhaltig. Über die Spaltung von X in Diazoniumsalze und eine Umkehr der Diazotierungsreaktion¹³⁾ ist die Bildung von Triazenen gut erklärbar:



¹⁰⁾ Den bisher von uns isolierten Verbindungen I–IX dürfte wohl die *trans*-Konfiguration zukommen. Eine diesbezügliche Untersuchung wurde nicht angestellt.

¹¹⁾ Allerdings beobachtete E. BAMBERGER, daß die Ätherlöslichkeit getrockneter Diazoanhydride bedeutend geringer ist als die frisch bereiteter Stoffe. Im übrigen können nach unseren Versuchen, je nach Art der Darstellung der Diazoanhydride, verschiedene spezifische unbekannte Verunreinigungen ebenfalls die Löslichkeit und vor allem die Beständigkeit wie auch die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte beeinflussen.

¹²⁾ GRATSCHEW⁴⁾ beobachtete ebenfalls eine vollkommene Spaltung seiner Stoffe mit organischen Basen.

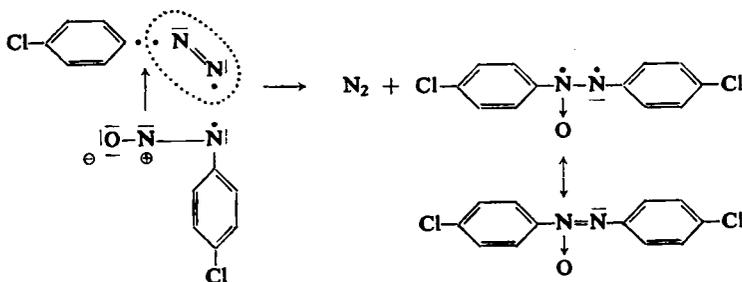
¹³⁾ Siehe auch K. HAFNER, Dissertat. Univ. Marburg 1951.

Die russischen Forscher haben daher unserer Meinung nach Diazoanhydride, aber keine *N*-Nitroso-triazene in den Händen gehabt.

V. RADIKALZERFALL DER *N*-NITROSO-TRIAZENE

In festem Zustand und in Benzol-Lösung spaltet z. B. IV etwa die Hälfte des im Molekül enthaltenen Stickstoffs im Laufe von 120 Stdn. ab. Die Reinheit des Stickstoffs wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Die feste Substanz geht dabei in ein dunkelbraunes bis schwarzes, nicht explosives Substanzgemisch über. Der Zeitraum der Stickstoffentwicklung wird durch die Temperatur und die Kernsubstituenten bestimmt und liegt mit Ausnahme von IV bei Raumtemp. etwa zwischen 20 und 60 Min. (Vorsicht! Beim Arbeiten mit fester Substanz keine Glasgefäße benutzen!). Das IR-Spektrum des in festem Zustand freiwillig zerfallenen IV zeigt keine Banden der Ausgangssubstanz mehr.

Durch Aufnahmen der zersetzten festen Substanz in Benzol und anschließende Säulenchromatographie lassen sich ca. 2.5 Mol% *p,p'*-Dichlor-azobenzol und ca. 3.5 Mol% *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol herausarbeiten. Die Trennung der dunkelbraunen Diazoharze (ca. 90%) gelang nicht. Die Bildung der Azo- und Azoxyverbindungen läßt sich mit einem radikalischen Zerfall vereinbaren, z. B.:



Dafür sprechen auch EPR-Messungen an den auf Aluminiumoxyd bzw. Molekülsieben aufgezogenen *N*-Nitroso-triazenen¹⁴⁾, die die Anwesenheit von Kohlenstoff- und Stickstoff-Radikalen erkennen lassen.

Zum sicheren Nachweis eines radikalischen Zerfalls nahmen wir die Zersetzung von IV und IX bei $+6^\circ$ in absol. Benzol sowie von I in Nitrobenzol und Chlorbenzol vor. Die Umsetzung erfolgt bei dieser Temperatur schlagartig. Beim Aufarbeiten erhalten wir jeweils ca. 40% d. Th. an Biphenylverbindungen. Das asymmetrisch substituierte *p*-Chlor-*N*-nitroso-triazene liefert in Benzol sowohl *p*-Chlor-biphenyl wie auch Biphenyl in etwa gleichen Mengen. Der Zerfall von I in Nitrobenzol bzw. Chlorbenzol führt naturgemäß zur Bildung von Isomergemischen. Der qualitative und quantitative IR-spektrographische Vergleich zeigt, daß die Anteile der *o*-, *p*- und *m*-substituierten Biphenyle im Gemisch einer radikalischen Reaktionsweise entsprechen (Tab. 2).

¹⁴⁾ Noch unveröffentlichte Arbeiten.

Tab. 2. Radikalzerfall der *N*-Nitroso-triazene in verschiedenen Medien

<i>N</i> -Nitroso-triazene	Lösungsmittel	Reaktionsprodukte
I (<i>p.p'</i> = H)	Nitrobenzol	Nitrobiphenyle (40%) <i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i> 55 : 15 : 30
	Chlorbenzol	Chlorbiphenyle (40%) <i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i> 55 : 25 : 20
IV (<i>p.p'</i> = Cl)	Benzol	<i>p</i> -Chlorbiphenyl (39%)
V (<i>o.o'</i> = Cl)	Benzol	<i>o</i> -Chlorbiphenyl (40%)
IX (<i>p</i> = Cl, <i>p'</i> = H)	Benzol/Äther	<i>p</i> -Chlorbiphenyl (11%)
		Biphenyl (7%)

Beim Zerfall des unsubstituierten *N*-Nitroso-triazens in Chlorbenzol oder Nitrobenzol kommt eine dirigierende Wirkung der Substituenten in den aromatischen Kernen zum Ausdruck, wie sie auch vor kurzem von J. K. HAMLING, D. H. HEY und G. H. WILLIAMS¹⁵⁾ bei der thermischen Zersetzung substituierter Benzoylperoxyde in Nitrobenzol als Lösungsmittel aufgefunden wurde.

Wie der Zerfall der substituierten Nitrosotriazene zeigt, behält dagegen der radikalische Angreifer seine ursprüngliche Radikalstruktur bei. Man könnte daran denken, daß beim Zerfall der *N*-Nitroso-triazene keine freien Arylradikale, sondern Aryldiazoradikale entstehen, die mit den Lösungsmittelmolekülen unter Bildung labiler Komplexe (im Übergang!) und anschließender Stickstoffabgabe unter gleichzeitiger Biphenylbildung zerfallen.

Wie nicht anders zu erwarten, löst der Selbstzerfall der *N*-Nitroso-triazene bei Raumtemperatur auch die Polymerisation von Acrylnitril oder von Methyl-vinylketon aus. Beide Verbindungen werden bei 20° innerhalb weniger Stdn. polymerisiert.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sowie der GESELLSCHAFT DER FREUNDE DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit. Ferner danken wir auch den Direktoren der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rh., und der FARBENFABRIKEN BAYER AG., Leverkusen, für die Unterstützung mit Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen, die Feuchtigkeitsausschluß erfordern, wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen, Modell 21, aufgenommen.

I. Darstellung der *N*-Nitroso-triazene

a) *Metallierte Triazene*: Sämtliche Triazennatriumsalze⁶⁾ können durch 1 stdg. Kochen der absol. ätherischen Triazenlösungen über Natriumdraht unter Rückfluß, die Silbersalze⁶⁾ durch Umsetzung der alkoholischen Triazenlösungen mit wäßrig-ammoniakalischer Silbernitratlösung dargestellt werden. Die absolut-ätherischen Lösungen der Lithiumsalze erhält man im Reaktionsgefäß durch Vereinigung stöchiometrischer Mengen ätherischer Triazenlösung und ätherischer Methylithiumlösung.

b) *Umsetzung mit Nitrosylchlorid; Isolierung der Nitrosotriazene*: In eine kalte (–70°) Suspension von 50 mMol *Triazensilbersalz* in 300 ccm absol. Äther läßt man im Laufe weniger Min. unter heftigem Rühren eine, ebenfalls vorgekühlte Lösung, von 50 mMol *Nitrosylchlorid*

¹⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1960, 3782.

in 100 ccm absol. Äther eintropfen, filtriert die hellgelbe Suspension in der Kälte (-70°) und zieht vom klaren Filtrat bei -40° den Äther i. Vak. ab. Das Nitrosotriazen kristallisiert in feinen Nadelbüscheln aus. Aus dem im Kühlschrank aufbewahrten Reaktionsgefäß kann das Produkt, unter Berücksichtigung der nötigen Vorsichtsmaßnahmen (Schutzbrille!) mit einem Horn- oder Holzspatel nach Bedarf entnommen werden.

Die Umsetzung der absol. ätherischen Alkali-Triazensalzlösungen mit Nitrosylchlorid läßt sich prinzipiell in gleicher Weise durchführen. Bei Vorlage der Lithiumsalze erübrigt sich die Filtration der Reaktionslösung. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende feste Gemisch von Nitrosotriazen, Lithiumbromid¹⁶⁾ und Lithiumchlorid wird, sofern das vorliegende Nitrosotriazen keine Hydrolyse neigung zeigt und bei 0° genügend beständig ist (Tab. 1), mit Eiswasser geschüttelt, in der Kälte filtriert und bei -10° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfordert wegen der Empfindlichkeit der Nitrosotriazene möglichst rasches Arbeiten. In jedem Falle mußten zur Aufnahme des gesamten Spektralbereichs von $2-15 \mu$ mehrere, jeweils frisch präparierte Kaliumbromidpreßlinge verwendet werden. Nujol war als Einbettungsmaterial unbrauchbar, da sich sämtliche Nitrosotriazene beim Anreiben sofort unter Stickstoffentwicklung und Braunfärbung zersetzen.

II. Versuche zur Konstitutionsaufklärung

a) *Die Entnitrosierung der Nitrosotriazene:* Zu einer kalten Lösung (-40°) von 50 mMol Nitrosotriazen in 300 ccm Äther gibt man unter heftigem Rühren ca. 200 ccm auf -20° vorgekühlte ca. 1*n* äther. Dimethylaminlösung. In einem aliquoten Teil der aufgetauten äther. Lösung wird das gebildete Triazen nach Abdunsten des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Äthanol durch Fällen mit wäßr. ammoniakal. Silbernitratlösung als Silbersalz bestimmt (98% d. Th.).

Der Rest der Reaktionslösung wird ebenfalls vom Äther befreit, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen und aus dem Waschwasser das Dimethylnitrosamin nach Sättigen mit Kaliumcarbonat mit Äther extrahiert. Ausbeute, nach fraktionierter Destillation, 60% d. Th.

Die entsprechenden Umsetzungen mit Methylamin und Kaliumäthylat werden in analoger Weise durchgeführt. Das im ersteren Falle entstehende Diazomethan kann in einem aliquoten Teil der äther. Reaktionslösung in den *m*-Nitrobenzoesäure-methylester übergeführt und in dieser Form nach Auswaschen des Triazens mit verd. Säure bestimmt werden (56% d. Th.).

b) *Umsetzung der Nitrosotriazene mit starken Säuren:* Die kalte äther. Lösung (-70°) von ca. 10 mMol Nitrosotriazen wird mit vorgekühlter äther. Salzsäure (ca. -40°) bzw. äther. Borfluorwasserstoffsäure (aus BF_3 -Ätherat und H_2F_2) im Überschuß versetzt. Das in praktisch quantitativer Ausbeute anfallende gelbe Triazenum Salz kann in der Kälte isoliert und bei -10° längere Zeit aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur tritt Spaltung unter Diazoniumsalzbildung und teilweiser Zersetzung ein.

c) *Umsetzung mit Bortrifluorid-ätherat:* 10 mMol Nitrosotriazen, gelöst in 100 ccm kaltem Äther, werden mit 50 mMol BF_3 -Ätherat (7.1 g) vermischt und ca. 60 Stdn. bei -50° aufbewahrt. Das ausgefallene Diazoniumfluorborat kann nach der Filtration direkt ausgewogen oder mit β -Naphthol zum entsprechenden Azofarbstoff umgesetzt werden. Ausb. 17 mMol Diazoniumfluorborat (85% d. Th., bez. auf eingesetztes Nitrosotriazen).

Die Identifizierung erfolgte durch den IR-spektrographischen Vergleich mit anderweitig dargestelltem Diazoniumfluorborat und durch quantitative Fällungsreaktionen mit β -Naphthol (Diazonium-Ion) und Nitron¹⁷⁾ (BF_4 -Anion).

¹⁶⁾ Aus der Darstellung von Methyllithium.

¹⁷⁾ C. A. LUCCHESI und D. D. DE FORD, Analytic. Chem. 29, 1169 [1957].

d) *Umsetzung mit Pikrinsäure*: 2.3 g (10 mMol) Pikrinsäure und 5 mMol Nitrosotriazen werden in 50 ccm Eiswasser bei 0° ca. 24 Stdn. geschüttelt. Das anfallende gelbe Kristallgemisch von Diazoniumpikrat, Aniliniumpikrat und überschüss. Pikrinsäure liefert, in heißem Wasser gelöst und mit alkalischer β -Naphthollösung versetzt, den voluminösen roten Azofarbstoff, der durch Auskochen mit verd. Säure gereinigt wird. Ausb. 6.5 mMol (65% d. Th., bez. auf das eingesetzte Nitrosotriazen).

III. Zur Konstitution der von Gratschew⁴⁾ isolierten Verbindungen

a) *Darstellung der p-Nitro-p'-methyl-Verbindung (X)*: Entspr. der Vorschrift der russischen Autoren werden 0.01 *m* wäßrige Lösungen von *p*-Methylbenzoldiazoniumchlorid (acetat-gepuffert) und Natrium-*p*-nitrobenzolandiazotat bei 0° vereinigt. Der anfallende gelbe, explosive Niederschlag kann nach der Isolierung bei 0° ohne merkliche Veränderung über P₂O₅ getrocknet werden.

b) *Umsetzung von X mit Pikrinsäure und Phenol*: Die nach der Vorschrift von KAUFFMANN⁸⁾ durchgeführten Umsetzungen von X mit Pikrinsäure und Phenol verlaufen vollkommen analog den Reaktionen des *p,p'*-Dichlor-diazoanhydrids unter nahezu quantitativer Bildung der Diazoniumpikrate und Farbstoffe.

c) *Umsetzung mit Methylamin*: Die Umsetzung des trockenen Präparates X mit gekühlter äther. Methylaminlösung nach Vorschrift IIa führt in einer heftigen Reaktion zur Bildung von chromatographisch nicht trennbaren Harzen, die kein Triazen enthalten.

Werden jedoch ca. 1.6 g des *schwach feuchten*¹⁸⁾ Präparates (5 mMol = 1.425 g) mit 100 ccm 0.2 *n* äther. Methylamin umgesetzt, so fällt innerhalb weniger Min. ein grügelber krist. Niederschlag aus. Dieser erweist sich sowohl durch Vergleich des IR-Spektrums mit den Spektren von Natrium-*p*-nitrobenzolandiazotat und von Methylammoniumsalzen als auch durch die, unter Freiwerden von Methylamin ablaufende Farbstoffbildung mit wäßr. β -Naphtholatlösung als *Methylammonium-p-nitrobenzolandiazotat*. Ausb. 0.9 g (4.55 mMol).

Aus dem äther. Filtrat können nur Diazoharze isoliert werden.

IV. Radikalzerfall der *N*-Nitroso-triazene

a) *Der radikalische Zerfall im festen Zustand* (am Beispiel des *p,p'*-Dichlor-*N*-nitroso-triazens, IV): Während IV bei 0° vollkommen stabil ist, spaltet es bei Raumtemperatur im Laufe von ca. 120 Stdn. 52% des in ihm enthaltenen Stickstoffs ab (volumetrisch mit Hilfe einer Zerewitinoff-Apparatur bestimmt). Die Abwesenheit von N₂O wird gaschromatographisch nachgewiesen. Die volumetrischen Werte stimmen mit der durch Rückwaage der eingesetzten Substanzmenge erhaltenen Gewichts Differenz überein.

Gibt man 10.64 g (entspr. 11.8 g oder 40 mMol IV) des amorphen braunen Zerfallsproduktes in 200 ccm absol. Benzol auf eine Aluminiumoxydsäule (\varnothing 3 cm, *l* = 40 cm, saures Al₂O₃ der Fa. Woelm, Eschwege), so bildet sich neben einer rasch durchlaufenden gelben Zone und den, im ersten Drittel der Säule adsorbierten dunkelbraunen Diazoharzen noch eine langsam wandernde graugrüne Zone aus, die mit Äther/Methanol leicht eluiert werden kann.

Das gelbe Eluat liefert durch Sublimation ca. 250 mg *p,p'*-Dichlor-azobenzol (ca. 1 mMol), entspr. einer Ausbeute von 2.5%, bez. auf eingesetztes IV, während das Eluat der graugrünen Zone durch Kristallisation aus Petroläther ca. 0.37 g nahezu farbloses *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol (1.4 mMol = 3.5% Ausbeute) ergibt.

b) *Der radikalische Zerfall der Nitrosotriazene in Benzol, Chlorbenzol und Nitrobenzol*: Je 2–3 g der in Tab. I angeführten Nitrosotriazene (ausgenommen IX) werden unter heftigem

¹⁸⁾ 1 Stde. bei 0° i. Vak. getrocknet.

Rühren in kleinen Portionen in das kalte Reaktionsmedium¹⁹⁾ eingetragen. Bei IX wird das Benzol direkt in die kalte äther. Phase des Nitrosotriazens gegeben, da infolge der extremen Instabilität auf eine Isolierung von IX in Substanz verzichtet werden muß.

Die erhaltenen, meist orange gefärbten Reaktionslösungen (ca. 100 ccm) werden, wie oben (IVa) beschrieben, über saures Aluminiumoxyd filtriert und mit jeweils ca. 300 ccm Benzol die Elution der Biphenylverbindungen vervollständigt. Aus den Eluaten können die spektrenreinen Biphenyle durch Abziehen des jeweiligen Lösungsmittels isoliert werden. Die prozentualen Anteile der Isomeren in diesen Biphenylgemischen lassen sich durch den IR-spektrographischen Vergleich mit entsprechenden Isomerengemischen bekannter Zusammensetzung bestimmen. Ausbeuten und Verhältnisse s. Tab. 2.

c) *Polymerisation von Acrylnitril und Methyl-vinyl-ke-ton*: Eine Mischung von 5 g hochgereinigtem Acrylnitril und 10 mg *p,p'*-Dichlor-*N*-nitroso-triazen erstarrt bei Raumtemperatur (20°) innerhalb von 2 Stdn. zu einem dicken Brei. Nach Absaugen und Auswaschen des Niederschlages mit Methanol erhält man ca. 3 g weißes Polyacrylnitril. Ebenso können nach ca. 2 Stdn. aus einer Mischung von 5 g Methyl-vinyl-ke-ton und 10 mg IV durch Zugabe von Methanol ca. 1.5 g des harzigen Polymeren ausgefällt werden.

Das entsprechende Triazen löst unter denselben Bedingungen keine Polymerisation aus.

¹⁹⁾ Der flüssige Reaktionspartner wurde jeweils bis kurz über den Gefrierpunkt abgekühlt, um eine explosionsartige Reaktion zu vermeiden.