

Gerhard Binsch, Ekkehard Merz und Christoph Röchardt

Aromatische Diazoverbindungen, III¹⁾

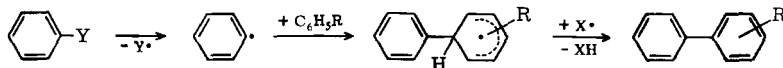
Nachweis und Charakterisierung langlebiger Diazotat-Radikale als Zwischenstufen des Nitroso-acetanilid-Zerfalls mit Hilfe der ESR-Spektroskopie²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Juli 1966)

Während des Nitroso-acetanilid-Zerfalls in Benzol beobachtete man ein ESR-Spektrum (Abbild. 1a), dessen Analyse mit der Struktur eines Phenyl Diazotat-Radikals **2** vereinbar ist. Die Spektren der aus Nitroso-*p*-tert.-butyl-acetanilid (Abbild. 2a) und Nitroso-*p*-D-acetanilid (Abbild. 3a) erhaltenen Aryldiazotat-Radikale machen eine gewinkelte Struktur von **2** wahrscheinlich. Die Kopplungskonstanten der beiden N-Atome in **2** wurden durch ¹⁵N-Markierung zugeordnet. Eine theoretische Deutung dieser Zuordnung ist nur möglich, wenn man Spindichten an Nachbaratomen nicht vernachlässigt. Der Nachweis des Diazotat-Radikals **2** stützt den jüngst vorgeschlagenen Mechanismus¹⁾ der homolytischen aromatischen Phenylierungen mit Nitroso-acylaminen bzw. der Gomberg-Reaktion.

Für Phenylierungen aromatischer Verbindungen stehen verschiedene Reaktionen zur Verfügung, als deren gemeinsame reaktive Zwischenstufe durch Konkurrenzphenylierungen^{3,4)} das Phenyl-Radikal erkannt wurde⁴⁾. Wie die elektrophile und aktivierte nucleophile aromatische Substitution folgt auch die radikalische Phenylierung einem Additions-Eliminierungsmechanismus:



Der wesentliche Unterschied der verschiedenen Reaktionen liegt in der Natur der Gegenradikale Y• und X•. Während für Dibenzoylperoxid^{3,5)} und Phenylazo-triphenylmethan⁶⁾

¹⁾ Als I. und II. Mitteil. dieser Reihe zählen: ^{1a)} C. Röchardt und E. Merz, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2431; ^{1b)} C. Röchardt und B. Freudenberg, Tetrahedron Letters [London] 1964, 3623.

²⁾ Teilweise vorveröffentlicht: G. Binsch und C. Röchardt, J. Amer. chem. Soc. **88**, 173 (1966).

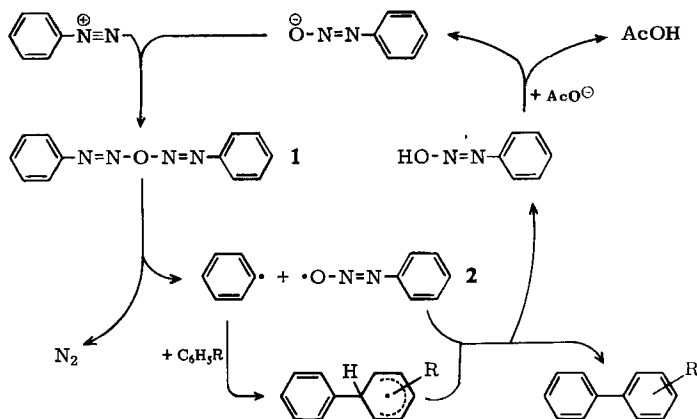
³⁾ Letzte Arbeit: R. T. Morrison, J. Cazes, N. Samkoff und C. A. Howe, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4152 (1962).

⁴⁾ Übersicht bei G. H. Williams, Homolytic Aromatic Substitution, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1960.

⁵⁾ S. z. B. ^{5a)} D. F. deTar und R. A. J. Long, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4742 (1958); ^{5b)} M. Eberhardt und E. L. Eliel, J. org. Chemistry **27**, 2289 (1962), und dort zit. Lit.; ^{5c)} D. H. Hey, M. J. Perkins und G. H. Williams, Chem. and Ind. **1963**, 83.

⁶⁾ S. z. B. ^{6a)} R. Grashey und R. Huisgen, Chem. Ber. **92**, 2641 (1959); ^{6b)} E. L. Eliel, M. Eberhardt, O. Simamura und S. Meyerson, Tetrahedron Letters [London] 1962, 749; ^{6c)} D. H. Hey, M. J. Perkins und G. H. Williams, ebenda **1963**, 445; ^{6d)} G. A. Russell und R. F. Bridger, ebenda **1963**, 737; ^{6e)} J. F. Garst und R. S. Cole, ebenda **1963**, 679.

der Feinmechanismus weitgehend geklärt wurde, war der vermutete Mechanismus der Gomberg-Reaktion⁷⁾ und des Nitroso-acetanilid-Zerfalls⁸⁾ mit verschiedenen experimentellen Ergebnissen im Widerspruch⁹⁾. Jüngst wurde für beide Reaktionen ein neuer Mechanismus vorgeschlagen^{1a, 1b)}, bei dem Diazooanhydride **1**¹⁰⁾ als Radikalgenerator und Diazotat-Radikale **2** als H-Akzeptor fungieren.



Wegen des Ausbleibens eines Isotopeneffektes beim Phenylieren partiell deuterierten Benzols^{5b, 6b, c)} und aufgrund theoretischer Überlegungen^{1a, b)} wurde erwartet, daß Diazotat-Radikale **2** relativ stabil und daher von langer Lebensdauer sind.

ESR-Spektrum des Phenyldiazotat-Radikals **2**

Als man den Zerfall von Nitroso-acetanilid in Benzol im Magnetfeld eines ESR-Spektrometers durchführte, beobachtete man tatsächlich während der ganzen Reaktionsdauer ein aus drei Signalgruppen bestehendes Elektronenspinresonanzspektrum^{1b, 2)} (Abbild. 1a).

Die Eichung mit Diphenylpicrylhydrazyl ergab einen g-Wert von 2.0055. Eine große Kopplungskonstante von 11.61 Gauß zu einem Stickstoffkern und eine kleine Aufspaltung von 0.89 Gauß durch zwei äquivalente Protonen ließen sich unmittelbar aus dem Spektrum ablesen. Die korrekte Anzahl der Linien und ungefähr richtige Intensitätsverhältnisse erhielt man mit der Annahme, daß zusätzlich noch eine Aufspaltung in ein Quartett mit einer Separation von ca. 2.7 Gauß und in ein Triplett mit einem Linienabstand von ca. 1.8 Gauß vorliegt. Welche der Kopplungskonstanten äquivalenten Protonen und welche einem Stickstoffkern zuzuordnen sind, ließ sich jedoch nur durch systematische Variation der Parameter mit Hilfe eines Simulator-Rechenprogramm entscheiden. Das in FORTRAN II geschriebene Programm wurde so

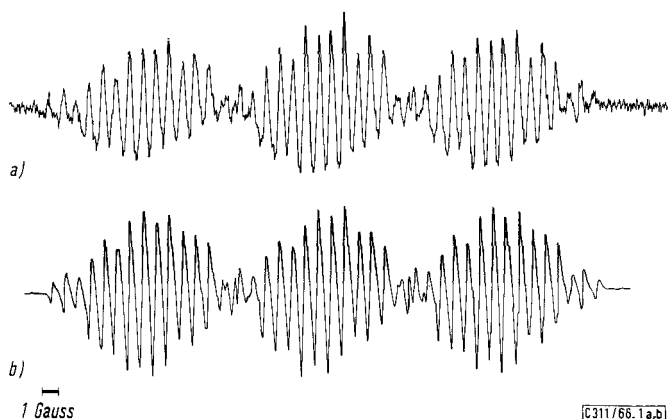
7) 7a) W. E. Bachmann und R. A. Hoffmann, *Org. Reactions* **2**, 224 (1944); letzte Arbeit:

7b) E. L. Eliel, J. G. Saha und S. Meyerson, *J. org. Chemistry* **30**, 2451 (1965).

8) Letzte Lit.-Stellen: 8a) l. c. 6c); 8b) D. B. Denney, N. E. Gershman und A. Appelbaum, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3180 (1964); 8c) E. L. Eliel und J. G. Saha, ebenda **86**, 3581 (1964).

9) C. Röchardt, B. Freudenberg und E. Merz, *The Chemical Society, Special Publication No. 19; Organic Reaction Mechanisms*, 1965, S. 168.

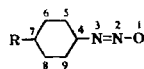
10) Th. Kauffmann, H. O. Friestad und H. Henkler, *Liebigs Ann. Chem.* **634**, 64 (1960), und dort zit. Lit.



Abbild. 1. ESR-Spektrum des Phenyldiazot-Radikals **2** in Benzol. a) Experimentelles Spektrum; b) mit den Kopplungskonstanten der Tab. 1 berechnetes Spektrum; Lorentz-Kurven mit einer Linienbreite von 0.18 Gauß

angelegt, daß die erste Ableitung der berechneten Absorptionskurve von einem magnetbandgesteuerten Kurvenschreiber in vorgebbarem Format direkt aufgezeichnet wird; der Vergleich mit dem experimentellen Spektrum kann so durch einfaches Übereinanderlegen geschehen. Abbild. 1b zeigt die gute Übereinstimmung, die mit den Parametern der Tabelle erzielt wurde. Schon relativ kleine Änderungen in den Parametern geben Anlaß zu zusätzlichen Aufspaltungen oder starken Verschiebungen der Intensitätsverhältnisse. Aus der Empfindlichkeit des berechneten Spektrums gegenüber derartigen Variationen kann die Standardabweichung der Kopplungskonstanten zu ± 0.03 Gauß abgeschätzt werden.

Kopplungskonstanten (a) und Spindichten (ρ) der Phenyldiazot-Radikale



Atom	$a^a)$ (Gauß)	R = H ρ_{exp}	$\rho_{\text{ber}}^b)$	R = C(CH ₃) ₃ $a^a)$ (Gauß)
1			0.5442	
2	± 11.61		-0.0244	± 11.73
3	± 1.67		0.2179	± 1.70
4			0.0264	
5,9	-- 2.60	0.110	0.0944	-- 2.55
	-- 2.73	0.115		-- 2.71
6,8	0.89	-0.038	-0.0407	0.90
7	- 2.60	0.110	0.1286	

a) Die Vorzeichen der Stickstoffkopplungen sind nicht bekannt; zum Vorzeichen der Protonenkopplungen vgl. I. c.¹¹⁾.

b) McLachlan-Berechnungen¹²⁾ mit $\lambda = 1.2$, $h_N = 0.5$, $h_O = 1.0$, $k_{NN} = 1.5$.

¹¹⁾ T. H. Brown, D. H. Anderson und H. S. Gutowsky, J. chem. Physics 33, 720 (1960).

¹²⁾ A. D. McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960).

Das zur Diskussion stehende Radikal enthält also zwei Stickstoffatome in verschiedener Bindung und drei Gruppen von Protonen. Hinweise dafür, daß die beobachteten Kopplungskonstanten mit der vorgeschlagenen Struktur eines Phenyl-diazotat-Radikals in Einklang stehen, ergaben sich aus quantenchemischen Rechnungen.

Das Vorhandensein dreier Heteroatome läßt die übliche Behandlung nach der VB-Methode als wenig geeignet erscheinen. Glücklicherweise steht in der genäherten Konfigurationswechselwirkungsmethode nach *McLachlan*¹²⁾ nicht nur eine der einfachsten, sondern auch erfolgreichsten MO-Theorien zur Berechnung von Spindichten (ρ) in π -Radikalen zur Verfügung. Dabei werden die aus einer Hückel-Rechnung erhaltenen Ladungsdichten des ungepaarten Elektrons (C_{ru}^2) am Zentrum r mit den Atom-Atom-Polarisierbarkeiten¹³⁾ π_{rs} nach

$$\rho_r = C_{ru}^2 + \lambda \sum_s \pi_{rs} C_{su}^2$$

korrigiert. Die mit einem für diesen Zweck entwickelten Rechenprogramm erhaltenen Spindichten (ρ_{ber}) finden sich in Spalte 4 der Tabelle. Die Wahl der Parameter entspricht den von *Streitwieser*¹⁴⁾ und *McLachlan*¹²⁾ empfohlenen Werten.

Zwischen den π -Spindichten an Kohlenstoffatomen in aromatischen Systemen und den Kopplungskonstanten (a^H) der direkt gebundenen Protonen besteht der einfache, von *McConnell*¹⁵⁾ abgeleitete und empirisch gut bestätigte¹⁶⁾ Zusammenhang

$$a^H = Q_{\text{CH}}^H \rho^C.$$

Wählt man den σ - π -Parameter Q_{CH}^H zu -23.7 Gauß¹⁷⁾, so erhält man die „experimentellen“ Spindichten (ρ_{exp}) in Spalte 3 der Tabelle. Die Spindichten werden von der Theorie so gut wiedergegeben, daß die Zuordnung der Kopplungskonstanten zu den m -Protonen mit Sicherheit vorgenommen werden kann. Für die Zuordnung der verbleibenden Protonenkopplungen sind jedoch zwei Alternativen denkbar. Wenn das Phenyl-diazotat-Radikal in gestreckter Form vorliegt, müßten aus Symmetriegründen die Kopplungen zu den beiden o -Protonen identisch sein. Bei der in Analogie zu organischen Aziden¹⁸⁾ wahrscheinlicheren gewinkelten Struktur des Phenyl-diazotat-Radikals sind dagegen die beiden o -Protonen nichtäquivalent. Falls die Rotation um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung genügend stark gehindert ist, könnten nichtidentische o -Kopplungen die Folge sein. Derartige Effekte sind bei Radikalen des Azobenzols¹⁹⁾, aromatischer Aldehyde²⁰⁾ und von Nitrosoverbindungen²¹⁾ beobachtet worden.

¹³⁾ C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191**, 39 (1947).

¹⁴⁾ A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 135, John Wiley and Sons, Inc., New York 1961.

¹⁵⁾ H. M. McConnell, J. chem. Physics **24**, 632, 764 (1956).

¹⁶⁾ Neuere Literatur bei K. W. Bowers in: J. S. Waugh, Advances in Magnetic Resonance, Bd. 1, S. 317, Academic Press, New York, London 1965.

¹⁷⁾ P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **37**, 2795 (1962); **39**, 609 (1963).

¹⁸⁾ L. Pauling und L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. **59**, 13 (1937); vgl. auch J. D. Roberts, Chem. Ber. **94**, 273 (1961).

¹⁹⁾ E. J. Geels, R. Konaka und G. A. Russell, Chem. Commun. **1**, 13 (1965).

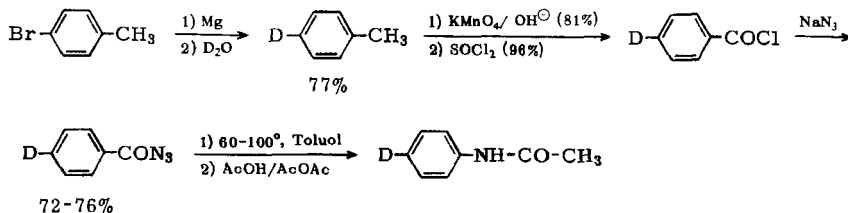
²⁰⁾ A. H. Maki und D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1852 (1961); P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **37**, 2811 (1962).

²¹⁾ G. A. Russell und E. J. Geels, J. Amer. chem. Soc. **87**, 122 (1965); D. H. Levy und R. J. Myers, J. chem. Physics **42**, 3731 (1965).

Zur Struktur der Diazotat-Radikale

Wir versuchten, dieses Problem mit Hilfe der ESR-Spektren *p*-substituierter Phenyl Diazotat-Radikale zu klären. Beim Zerfall der Nitrosoverbindungen des *p*-Fluor-acetanilids, *p*-Chlor-acetanilids, *p*-Methoxy-acetanilids, *N*-Acetyl- α -naphthylamins, *p*-tert.-Butyl-acetanilids und *p*-D-Acetanilids in Benzol beobachtete man ESR-Spektren, die mit Ausnahme des Fluorderivats durch 3 Signalgruppen im Abstand von ca. 12 Gauß gekennzeichnet sind²²⁾, die erzielte Auflösung war jedoch nur beim *p*-tert.-Butyl- und beim *p*-D-Derivat für eine detaillierte Analyse hinreichend.

Die Darstellung des *p*-tert.-Butyl-acetanilids erfolgte nach Literaturangaben²³⁾, *p*-D-Benzoylchlorid wurde ähnlich der *o*-deutierten Verbindung²⁴⁾ aus *p*-Brom-toluol bereitet:



Das hieraus erhaltene Azid²⁵⁾ wurde nach *Naegeli* et al.²⁶⁾ direkt in *p*-D-Acetanilid übergeführt. NMR-Spektrum und Massenspektrum sicherten 87.7% D-Gehalt in *p*-Stellung, der beim Nitrosieren in Eisessig/Acetanhydrid auf 78.5% zurückging.

Abbild. 2a und 3a zeigen die beim Zerfall von *p*-tert.-Butyl- bzw. *p*-D-Nitroso-acetanilid in Benzol beobachteten ESR-Spektren der entsprechenden Diazotat-Radikale.

Ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Spektrum des *p*-tert.-Butyl-phenyl-diazotat-Radikals wurde mit den Parametern der Spalte 5, Tab. S. 249, erhalten (Abbild. 2b). Erwartungsgemäß unterscheiden sich die so ermittelten Kopplungskonstanten nur geringfügig von den entsprechenden der unsubstituierten Verbindung. Eine nicht mehr aufgelöste, weitreichende Kopplung zu den Protonen der tert.-Butyl-Gruppe gibt sich in einer Linienverbreiterung von 0.18 auf 0.32 Gauß kund. Macht man die beiden *o*-Kopplungen identisch (2.55 Gauß), so resultiert das theoretische Spektrum der Abbild. 2c. Das experimentelle Spektrum wird zwar immer noch befriedigend reproduziert, doch ist die Übereinstimmung merklich schlechter als mit dem Kurvenzug der Abbild. 2b.

Analoge Verhältnisse findet man auch bei der partiell in *p*-Stellung deuterierten Verbindung. Der Kurvenzug der Abbild. 3b stellt die Überlagerung der theoretischen ESR-Spektren eines Gemisches von 21.5 Mol-% Phenyl Diazotat- und 78.5 Mol-% *p*-D-Phenyl Diazotat-Radikal dar. Die Überlagerung mehrerer Spektren mit verschie-

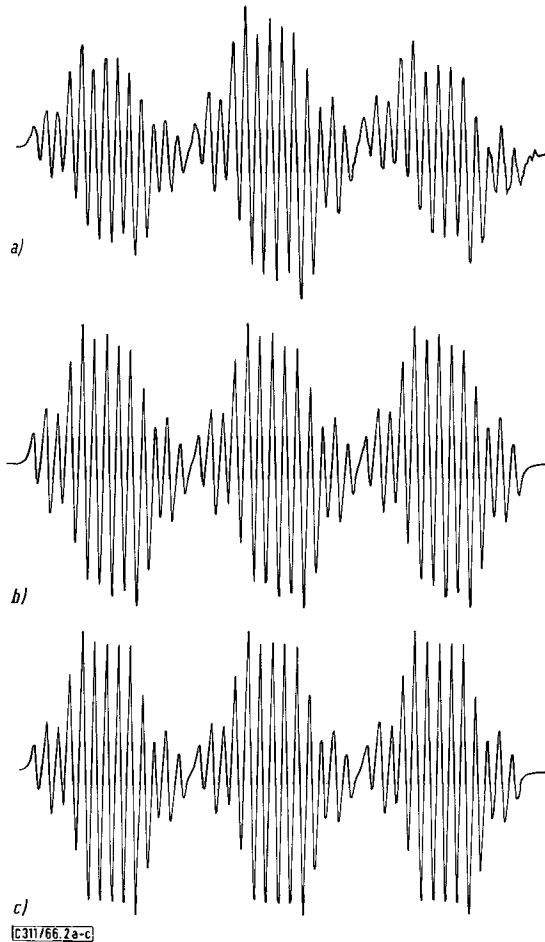
22) Dissertat. *E. Merz*, Univ. München, in Vorbereitung.

23) *C. Rüchardt* und *S. Eichler*, Chem. Ber. **95**, 1921 (1962).

24) *A. Murray* und *D. L. Williams*, Organic Syntheses with Isotopes, S. 1448, 1523, Interscience, New York 1958.

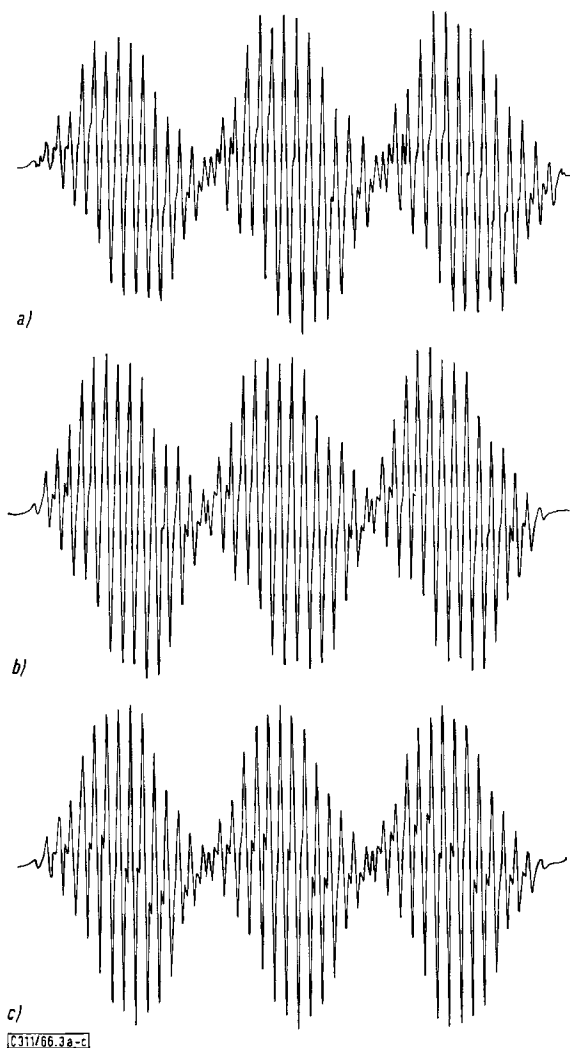
25) Dissertat. *G. Müller*, Univ. München, 1962.

26) *C. Naegeli*, *L. Grüntuch* und *P. Lendorff*, Helv. chim. Acta **12**, 227 (1929).



Abbild. 2. ESR-Spektrum des *p*-tert.-Butyl-phenyldiazot-Radikals. a) Experimentelles Spektrum; b) berechnetes Spektrum mit Kopplungskonstanten der Tab. S. 249 (Linienbreite 0.32 Gauß); c) berechnetes Spektrum mit identischen *o*-Kopplungen (2.55 Gauß)

denem Gewicht kann mit unserem Rechenprogramm automatisch vorgenommen werden. Die Parameter der Deuteroverbindung ergaben sich aus den theoretischen Werten der Protioverbindung durch Ersatz eines Kerns mit Spin $1/2$ und $a = 2.60$ Gauß durch einen Kern mit Spin 1 und $a = 0.40$ Gauß, entsprechend den gyromagnetischen Verhältnissen von Proton und Deuteron. Abbild. 3c zeigt das berechnete Spektrum mit identischen *o*-Kopplungen (Ersatz eines Kerns mit Spin $1/2$ und $a = 2.73$ Gauß durch einen Kern mit Spin 1 und $a = 0.42$ Gauß). An veränderten Intensitätsverhältnissen und am Auftreten zusätzlicher Feinstruktur im Mittelteil der Signalgruppen zeigt sich die deutliche Unterlegenheit dieser Zuordnung gegenüber derjenigen von Abbild. 3b. Beide Substitutionsprodukte scheinen somit für eine gewinkelte Struktur der Phenyldiazot-Radikale und eine „langsame“ Rotation der Phenylgruppe um die C—N-Bindung „bezüglich der ESR-Zeitskala“ zu sprechen.



Abbild. 3. ESR-Spektrum eines Gemisches aus 21.5% Phenyldiazotat- und 78.5% *p*-Deuterophenyldiazotat-Radikal. a) Experimentelles Spektrum; b) und c) berechnete Spektren; siehe Text

Zuordnung der Stickstoffkopplungen

Der Zusammenhang zwischen Spindichten und Kopplungskonstanten an Stickstoffatomen ist erheblich komplizierter als bei aromatisch gebundenen Protonen, und zwar im wesentlichen aus drei Gründen. Erstens haben sowohl 1s- als auch 2s-Funktionen endliche Werte am Ort des Kerns und können daher Beiträge zum Fermi-Kontaktterm liefern, der bekanntlich für die isotrope Hyperfeinstruktur von ESR-Spektren verantwortlich ist. Zweitens ist der Stickstoff im allgemeinen an mehr als ein Atom des π -Systems gebunden, und diese Zentren besitzen ihrerseits endliche

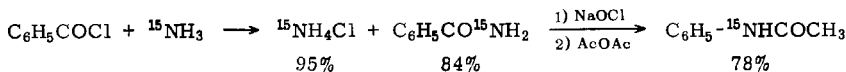
Spindichten. Schließlich wird auch die Spindichte am betrachteten Stickstoffatom selbst einen Beitrag zur Kopplungskonstante liefern. Eine detaillierte quantenchemische Berechnung dieser Effekte ist zwar für Stickstoffatome noch nicht durchgeführt worden, doch läßt sich die von *Karplus* und *Fraenkel*²⁷⁾ aufgestellte Theorie für Kohlenstoffatome formal auch auf andere Elemente der zweiten Periode übertragen. Für die beiden Stickstoffatome des Phenyldiazotat-Radikals ergibt sich damit folgender Zusammenhang*):

$$a^{N(2)} = (S^{N(2)} + Q_{N(2)O}^{N(2)} + Q_{N(2)N(3)}^{N(2)}) \rho^{N(2)} + Q_{ON(2)}^{N(2)} \rho^O + Q_{N(3)N(2)}^{N(2)} \rho^{N(3)} \quad (1)$$

$$a^{N(3)} = (S^{N(3)} + Q_{N(3)N(2)}^{N(3)} + Q_{N(3)C(4)}^{N(3)}) \rho^{N(3)} + Q_{N(2)N(3)}^{N(3)} \rho^{N(2)} + Q_{C(4)N(3)}^{N(3)} \rho^{C(4)} \quad (2)$$

Hier bedeutet ρ^X die π -Elektronen-Spindichte am Zentrum X, S ist der Beitrag der 1s-Elektronen und die Q's sind die σ - π -Parameter, die den Beitrag der 2s-Elektronen festlegen. Dabei soll Q_{XY}^Z den Parameter des Kerns Z symbolisieren, der von der Wechselwirkung der Spindichte am Atom X mit der Bindung XY herrührt. Während *Karplus* und *Fraenkel*²⁷⁾ zeigen konnten, daß beim Kohlenstoff die Spindichten an Nachbaratomen die Kopplungskonstante etwa gleich stark beeinflussen wie die Spindichte am betrachteten Zentrum selbst, glaubten *Carrington* und *dos Santos-Veiga*²⁸⁾ schließen zu können, daß für Stickstoffkopplungen in Heterocyclen der Beitrag von Spindichten an benachbarten Kohlenstoffatomen vernachlässigt werden kann. Da es zweifelhaft schien, ob eine analoge Annahme auch für das vorliegende Radikal gerechtfertigt ist²⁾, haben wir diese Frage an einem Phenyldiazotat-Radikal geprüft, das am N-3 zu 30,5% mit ¹⁵N markiert war.

Die Darstellung ¹⁵N-markierten Acetanilids aus Benzoylchlorid und ¹⁵N-Ammoniumchlorid²⁹⁾ folgte mit geringen Variationen³⁰⁾ Literaturangaben³¹⁾:



Laut massenspektroskopischer Stickstoffanalyse³²⁾ enthielt das Präparat $30,5 \pm 0,2\%$ ¹⁵N. Den gleichen Wert erhielt man aus dem Molekülpeak im Massenspektrum des Acetanilids selbst³³⁾.

Abbild. 4a zeigt das ESR-Spektrum, welches beim Zerfall der hieraus gewonnenen Nitrosoverbindung in Benzol registriert wurde. Nach dem *Huisgenschen* Mechanis-

* (2), (3) usw. bezieht sich auf die Stellungsbezeichnung der Formel in Tab. S. 249

²⁷⁾ *M. Karplus* und *G. K. Fraenkel*, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).

²⁸⁾ *A. Carrington* und *J. dos Santos-Veiga*, *Molecular Physics* **5**, 21 (1962); vgl. auch: *C. A. McDowell* und *K. F. G. Paulus*, ebenda **7**, 544 (1964).

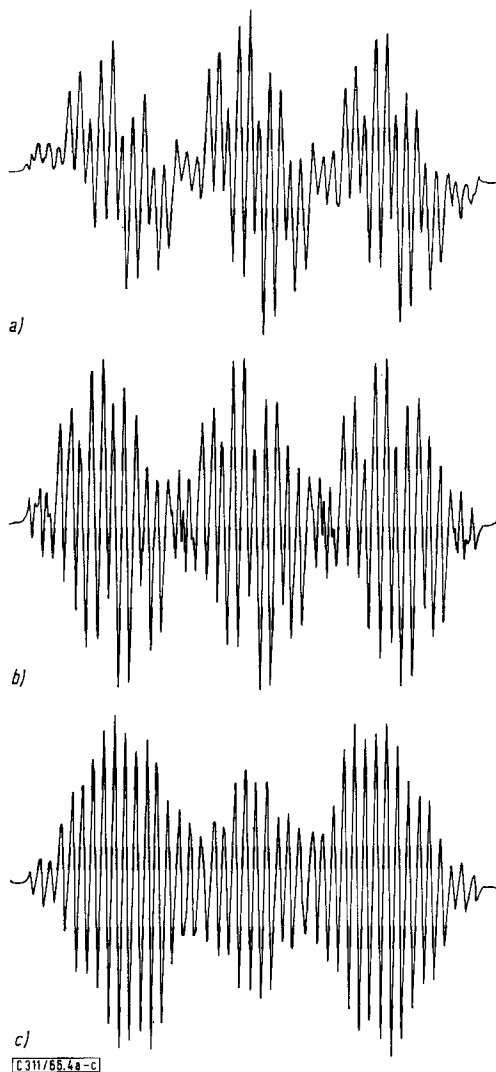
²⁹⁾ 31,65-proz. Präparat des Office National Industriel de l'Azote, Paris.

³⁰⁾ Dissertat. *B. Freudenberg*, Univ. München, 1966.

³¹⁾ *W. S. Fones* und *J. White*, *Arch. Biochemistry* **20**, 118 (1949).

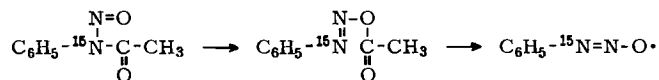
³²⁾ Aufschluß und Analyse erfolgten nach dem eleganten Verfahren von *H. Simon*, *H. G. Floss* und *H. Günther*, *Z. analyt. Chem.*, im Druck. Den Autoren und Herrn Prof. Dr. *F. Weygand* danken wir für die Mitteilung dieser Methode vor der Publikation, Herrn Dr. *H. Günther* schulden wir besonderen Dank für die bereitwillige Hilfe bei der Durchführung der massenspektroskopischen Messungen.

³³⁾ Herrn Dr. *W. Schäfer* und Fräulein *J. Köhler*, Max-Planck-Institut für Biochemie, München, danken wir für die freundliche Aufnahme dieses Spektrums.



Abbild. 4. ESR-Spektrum eines Gemisches aus 69,5% Phenyldiazotat- und 30,5% Phenyldiazotat-3-¹⁵N-Radikal. a) Experimentelles Spektrum; b) und c) berechnete Spektren; siehe Text

mus³⁴⁾ der Diazoesterbildung und dem diskutierten Zerfallsmechanismus dieser Zwischenstufe^{1b)} verbleibt der markierte Stickstoff im entsprechenden Diazotat-Radikal **2** am aromatischen Kern in Position 3.



³⁴⁾ R. Huisgen und H. Reimlinger, Liebigs Ann. Chem. 599, 161 (1956), und zit. Lit.

Abbild. 4b und 4c zeigen zwei simulierte Summenkurven. Im theoretischen Spektrum der Abbild. 4b wurde die große Stickstoffkopplung von 11,61 Gauß zu 30,5% durch die entsprechende ^{15}N -Kopplung ersetzt, bei Abbild. 4c ist dagegen die Zuordnung vertauscht. Es zeigt sich, daß dem Stickstoffkern in Position 3 eindeutig die kleinere Kopplung von 1,67 Gauß zukommt und daß die zuvor diskutierte Näherung hier zu einer qualitativ falschen Schlußfolgerung führt. Daran ändert sich auch nichts, wenn man die Parameter bei der Berechnung der theoretischen Spindichten in vernünftigen Grenzen variiert. Die Spindichte am N-2 bleibt stets betragsmäßig kleiner als diejenige am N-3. Man kann dieses Resultat aber verstehen, wenn man den Einfluß der Nachbaratome berücksichtigt. Zwar stehen für die erforderlichen σ - π -Parameter keine Zahlenwerte zur Verfügung, doch läßt die *Karplus-Fraenkel*-Theorie allgemein die qualitative Schlußfolgerung zu, daß Q_{XY}^Z und Q_{YX}^Z ungefähr gleichen Betrag, aber entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen müssen. Als Folge der hohen positiven Spindichten am Sauerstoff und am Stickstoff der Position 3 liefern die Terme $Q_{\text{ON}(2)}^{\text{N}(2)}\rho^{\text{O}}$ und $Q_{\text{N}(3)\text{N}(2)}^{\text{N}(3)}\rho^{\text{N}(3)}$ in Gl. (1) einen hohen negativen Beitrag zu $a^{\text{N}(2)}$, der sich betragsmäßig noch zum ersten Term hinzuaddiert, während die entsprechenden Terme $Q_{\text{N}(2)\text{N}(3)}^{\text{N}(3)}\rho^{\text{N}(2)}$ und $Q_{\text{C}(4)\text{N}(3)}^{\text{N}(3)}\rho^{\text{C}(4)}$ in Gl. (2) klein sind und sich außerdem infolge entgegengesetzter Vorzeichen der Spindichten weitgehend aufheben.

Die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie bieten dem auf S. 248 diskutierten Mechanismus des Nitroso-acetanilid-Zerfalls^{1b)} und der Gomberg-Reaktion^{1a)} eine starke Stütze. Es ist geplant, Diazotat-Radikale durch Oxydation isomerer Diazotate zu erzeugen und ihre Struktur zu untersuchen.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen danken wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und deren freundliche Förderung, Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann für die Erlaubnis zur Benützung seines ESR-Spektrometers. Herrn Dr. K. Ch. Schilffarth schulden wir Dank für die Aufnahme der Spektren, den Rechenzentren der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich, und des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik, München, für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Die Arbeit wurde großzügig durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und ein NATO-Stipendium (an G. Binsch während seines Aufenthalts an der Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich) unterstützt, wofür wir aufrichtig danken.

Beschreibung der Versuche

Die ESR-Spektren wurden mit einem AEG-ESR-Spektrometer gemessen. Etwa 0,3–0,4 g Nitrosoverbindung löste man hierzu in 1,5–3,0 ccm entgastem absol. Benzol. Da sogleich die Freisetzung von Stickstoff begann, konnten die Spektren in offenen, dünnwandigen Glasröhren vermessen werden. Zur Bestimmung des g-Wertes wurde außen am Probenröhrchen ein Kristall Diphenylpicrylhydrazyl ($g = 2,0036$) als Eichprobe befestigt.

Simulatorprogramm ESRSIM: Dieses Programm wurde in FORTRAN II für die IBM 7090 am Max-Planck-Institut für Plasmaphysik in München-Garching geschrieben. Es gestattet die Berechnung der ersten Ableitung von Lorentz- oder Gaußkurven vorgebarerer Halbwertsbreite. Isotrope Hyperfeinaufspaltungen von maximal 20 Gruppen von bis zu 4 Kernen mit Spin $1/2$ und 10 Gruppen von bis zu 3 Kernen mit Spin 1 können berücksichtigt werden. Dieser Teil des Algorithmus wurde einer Arbeit von Stone und Maki³⁵⁾ entnommen. Da zu-

³⁵⁾ E. W. Stone und A. H. Maki, J. chem. Physics 38, 1999 (1963).

nächst nur die Hälfte des Spektrums berechnet wird, können mehrere (maximal 5) Spektren mit wählbarem Gewicht überlagert werden. Die Anzahl der Kurvenpunkte wurde variabel gehalten, so daß stets 100 Punkte pro 2.54 cm (1 inch) der Abszisse vorliegen. Nach Spiegelung aller Punkte am Zentrum wird durch Aufruf geeigneter Routinen des Systembands linear interpoliert, auf gewünschtes Format gebracht und auf Magnetband ausgeschrieben. Dieses Magnetband dient dann zur Steuerung eines Mosley-Kurvenschreibers. Kopien des Programms werden auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

Programm SPID zur Berechnung von Spindichten nach McLachlan: Dieses Programm wurde für die CDC-Rechenanlage der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich in FORTRAN 63 abgefaßt. Es benutzt eine Hückel- und Störungsrechnung als Unterprogramm, das uns freundlicherweise von Professor Heilbronner zur Verfügung gestellt wurde. Die Eingabedaten bestehen aus der Hückel-Matrix, der Elektronenbesetzung und dem Parameter λ der McLachlan-Theorie. Außer den Spindichten werden auch die Ladungsdichten des ungepaarten Elektrons ausgedruckt.

Darstellung der Nitroso-acylanilide

a) *Nitroso-4-tert.-butyl-acetanilid:* 2.0 g (10.5 mMol) *4-tert.-Butyl-acetanilid*²³⁾ wurden in 4 ccm Acetanhydrid und 6 ccm Eisessig in einem Eisbad 3 Stdn. mit *nitrosen Gasen* behandelt, bis eine klare dunkelgrüne Lösung entstanden war. Nach Eingießen in Eiswasser isolierte man 2.1 g (91 %) blaßgelbe *Nitrosoverbindung*, die im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet wurde.

b) *4-D-Nitroso-acetanilid*

4-D-Toluol: Die Grignard-Verbindung aus 51.4 g (0.30 Mol) *p-Brom-toluol* und 7.2 g (0.30 g-Atom) *Magnesium* in 200 ccm Äther versetzte man unter Außenkühlung langsam mit 30 ccm D₂O (99.7-proz. Präparat der Fa. Carl Roth, Karlsruhe). Nach 12stdg. Stehenlassen filtrierte man von ausgefallenem Magnesiumoxid ab. Dieses wurde anschließend 12 Stdn. im Heißdampfextraktor mit Äther ausgezogen. Durch Destillation der getrockneten organischen Phasen isolierte man 21.7 g (77 %) *4-D-Toluol* mit Sdp. 105–110° und einem D-Gehalt von 89% (NMR-Integration). Das IR-Spektrum (Film) unterschied sich von dem des Toluols besonders durch das Auftreten einer Doppelbande zwischen 2240 und 2280/cm.

*4-D-Benzoesäure*²⁴⁾: Aus 21.0 g (0.225 Mol) *4-D-Toluol* und 71 g (0.45 Mol) *KMnO₄* erhielt man durch 10stdg. Kochen mit 10.5 g (0.26 Mol) *NaOH* in 800 ccm Wasser 22.4 g (0.18 Mol, 81 %) *4-D-Benzoesäure* mit Schmp. 121–122°. Nach dem NMR-Spektrum war die *p*-Position zu 92% deuteriert. Das IR-Spektrum (Preßling) unterschied sich von dem der nicht markierten Verbindung vor allem durch Fehlen zweier schmaler intensiver Banden bei 1450 bzw. 1068/cm, während bei 871/cm eine neue scharfe Bande auftrat. Unterhalb 800/cm waren die Abweichungen stark.

4-D-Benzoylchlorid erhielt man aus der *Säure* in üblicher Weise mit überschüss. *Thionylchlorid* mit 96% Ausb. Im NMR-Spektrum (ohne Solvens) blieb das typische AA'BB'-Muster zwischen $\tau = 2.3$ und 3.3 erhalten, das IR-Spektrum (Film) zeigte folgende starke Veränderungen gegenüber dem der nicht deuterierten Verbindung: Neue Bande bei 1402/cm, Fehlen der Banden bei 1444, 1020, 995 und 768/cm.

*4-D-Benzazid*²¹⁾: Aus *4-D-Benzoylchlorid* und *Natriumazid* in feuchtem Aceton entstand das *Azid* wie beschrieben²⁵⁾ in 76-proz. Ausb. mit Schmp. 27.5–28.0° (Lit.²⁵⁾: 28–28.5°).

4-D-Acetanilid: 16.1 g (108 mMol) trockenes *Benzazid* erwärmte man in 60 ccm Toluol langsam auf 60–100°, bis nach etwa 20 Min. die Stickstoffbildung beendet war. Nach Zufügen von 51 ccm *Eisessig* und 12 ccm *Acetanhydrid* kochte man 30 Min. unter Rückfluß, um anschließend i. Vak. einzuengen. Aus dem Rückstand ließen sich bei 136–141°/0.01 bis

0.001 Torr in einer Feststoffdestillationsapparatur 12.6 g 4-*D*-Acetanilid isolieren. Nach Umlösen aus Cyclohexan hinterblieben 11.7 g (79%) des Anilids mit Schmp. 110.5–113° (Lit.³⁶): 115°) und 84% D-Gehalt in 4-Stellung lt. NMR-Spektrum. Der D-Gehalt wurde massenspektroskopisch ermittelt (AET-Massenspektrometer, Type MS-9). Aus dem Verhältnis der Molekülpeaks bei den Massen 136 und 135 ($M_{135} : M_{136} = 11 : 79.5$) errechnete sich ein D-Gehalt von 87.7%. Der gleiche Gehalt folgte aus den dem Phenylkation zuzuordnenden Massen 78 und 77 ($M_{78} : M_{77} = 13 : 4.5$)³⁷.

4-D-Nitroso-acetanilid: Aus 2.0 g (15 mMol) 4-*D*-Acetanilid in Eisessig/Acetanhydrid erhielt man durch 3stdg. Einleiten *nitroser Gase* 1.9 g (78%) Nitrosoverbindung, deren NMR-Spektrum im Aromatenbereich das typische AA'BB'-System ($\tau = 2.3 - 3.3$) zeigt. Eine kleine Probe wurde in Methanol mit β -Naphthol zu 1-[4-*D*-Benzolazo]- β -naphthol gekuppelt³⁸), dessen D-Gehalt in *p*-Stellung massenspektroskopisch³⁷) zu 78.5% ermittelt wurde. Zur Berechnung diente das Intensitätsverhältnis der Molekülpeaks ($M_{248} : M_{249} = 4.7 : 19$).

c) *Nitroso-¹⁵N-acetanilid*

¹⁵N-Benzamid erhielt man durch Einleiten von ¹⁵NH₃ (aus 4.0 g, 75 mMol, ¹⁵NH₄Cl²⁹) und 50 ccm 20-proz. NaOH in der Siedehitze entwickelt) im Stickstoffstrom in 170 ccm einer äther. Lösung von 5.25 g (37.4 mMol) Benzoylchlorid bei -70°³⁰). Die Trennung von 1.7 g zurückgewonnenem ¹⁵NH₄Cl erfolgte durch Heißextraktion mit Benzol: Ausb. 3.8 g (84%) ¹⁵N-Benzamid mit Schmp. 121–123° (Lit.³⁶): 130°).

¹⁵N-Acetanilid: ¹⁵N-Anilin bereitete man aus 3.74 g (30.8 mMol) Benzamid durch Hofmann-Abbau mit 35 mMol Natriumhypochlorit (jodometrisch bestimmt) in 90 ccm 2*n* NaOH. Nach 30 Min. Rühren bei 25° wurde das Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und direkt durch Schütteln mit 33 ccm Acetanhydrid acetyliert. Ausb. 3.3 g (78%) ¹⁵N-Acetanilid mit Schmp. 110.5–112.5° (Lit.³⁶): 115°). Der ¹⁵N-Gehalt wurde massenspektroskopisch nach zwei Methoden ermittelt.

Einmal wurden 3 Proben nach der Methode von Simon, Floss und Günther³²) aufgeschlossen und auf den Gehalt an ¹⁴N und ¹⁵N im entstandenen Stickstoff analysiert. Aus mehreren Messungen ergab sich ein Gehalt von $30.5 \pm 0.2\%$ ¹⁵N. Zum gleichen Ergebnis führte die Auswertung der Molekülpeaks bei der Massenspektroskopie des ¹⁵N-Acetanilids selbst ($M_{136} : M_{135} = 30.5 : 69.5$)³³).

Nitroso-¹⁵N-acetanilid gewann man wie üblich aus 0.5 g ¹⁵N-Acetanilid durch Nitrosieren mit *nitrosen Gasen* in 3 ccm Eisessig und 1.5 ccm Acetanhydrid mit 51% Ausb.

³⁶) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Aufl., II. Bd., Springer Verlag, 1964.

³⁷) Herrn Dr. K. K. Sun, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München, danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation dieser Spektren.

³⁸) R. Huisgen und G. Horeld, Liebigs Ann. Chem. 562, 137 (1949).