

Christoph Rüchardt und Chuan Cheng Tan

Aromatische Diazoverbindungen, IV¹⁾

Die Isolierung aromatischer Diazonium-carboxylate als Zwischenstufen des *N*-Nitroso-*N*-acyl-arylammin-Zerfalls²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 16. Dezember 1969)



Aus Suspensionen zerfallender *N*-Nitroso-*N*-acyl-arylamine in CCl_4 wurden aromatische Diazonium-carboxylate $\text{ArN}_2^{\oplus} \ominus \text{O}_2\text{CR}$ kristallin isoliert. Sie konnten durch Spektren, quantitative Kupplungsreaktionen sowie in einigen Beispielen durch Elementaranalyse identifiziert werden. Der Isomerisierung der *N*-Nitroso-*N*-acyl-arylamine in die nicht direkt nachweisbaren Diazoester schließt sich daher selbst in unpolarem Solvens rasche Ionisation zu den Diazonium-carboxylaten an. Diazoniumsalze sind somit zentrale Zwischenstufen der Thermolyse von *N*-Nitroso-*N*-acyl-alkyl-³⁾ und -arylaminen.

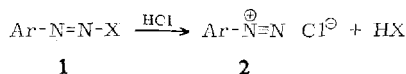
Aromatic Diazo Compounds, IV¹⁾

The Isolation of Aromatic Diazonium Carboxylates as Intermediates of *N*-Nitroso-*N*-acylaniline Decompositions²⁾

N-Nitroso-*N*-acylanilines isomerize in CCl_4 suspension into aromatic diazonium carboxylates. Several of these were isolated in crystalline state and characterized by elemental analysis, spectra and quantitative coupling reactions with β -naphthol. The first intermediates of the *N*-nitroso-*N*-acylaniline isomerisation, the aromatic diazoesters, therefore ionize rapidly even in nonpolar solvents. Diazonium carboxylates are hence considered as key intermediates for several known consecutive reactions.



Ebenso wie für die gut charakterisierten kovalenten Diazoaminoverbindungen **1** ($\text{X} = \text{NHR}$), Diazocyanide **1** ($\text{X} = \text{CN}$) und Diazosulfonate **1** ($\text{X} = -\text{OSO}_2^{\ominus}$), die erst unter Mineralsäure-Einwirkung zu Diazoniumsalzen **2** ionisieren, wird auch meist für Diazoäther **1** ($\text{X} = \text{OR}$) und Diazoester **1** ($\text{X} = \text{OCOR}$) eine kovalente Struktur angenommen⁴⁾.



¹⁾ III. Mitteil.: G. Binsch, E. Merz und C. Rüchardt, Chem. Ber. 100, 247 (1967).

²⁾ 2a) Kurzmitteilung erster Teilergebnisse: C. Rüchardt, C. C. Tan und B. Freudenberg, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4019; 2b) aus der Dissertat. C. C. Tan, Univ. Münster 1970, in Vorbereitung.

³⁾ Letzte Zitate: L. Friedmann, J. Amer. chem. Soc. 89, 147, 149 (1967); s. aber E. R. Stedronsky, J. Gal, R. A. M. O'Ferrall und S. I. Mull, ebenda 90, 993 (1968).

⁴⁾ 4a) H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, Kap. 7 + 8, Interscience Publ., New York-London 1961; 4b) R. Pütter in E. Müller, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 10/3, S. 551, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Den Ausgangspunkt bildete die Beobachtung von *B. Freudenberg*¹⁴⁾, daß sich aus der Suspension von *N*-Nitroso-*p*-chlor-benzanilid (**3**, R = 4-Cl-C₆H₄) bei 25° in CCl₄ neben wenig *p*-Chlor-benzoesäureanhydrid¹³⁾ auch eine stickstoffhaltige, hochzerstetliche, kupplungsfähige und zu Benzol reduzierbare Zwischenstufe abschied. Die Identifizierung als kristallines, analysenreines Benzoldiazonium-*[p*-chlorbenzoat] gelang²⁾, als das verwendete *N*-Nitroso-*p*-chlor-benzanilid, durch Waschen mit kalter *n* NaHCO₃-Lösung von anhaftender *p*-Chlor-benzoesäure befreit, analysenrein in CCl₄ bei 25° isomerisiert wurde^{2, 15)}. Als Reinheitskriterien dienten die Elementaranalyse, die quantitative Kupplung mit β -Naphthol und das IR-Spektrum (s. u.). In gleicher Weise gelang es, die in Tab. 1 angeführten Diazonium-carboxylate zu bereiten.

Tab. 1. Reinheitskriterien der dargestellten Benzoldiazonium-carboxylate

$$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}\text{O}_2\text{CR}$$

R	Reinheit ^{a)} %	$\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ cm ⁻¹ ^{c)}	---CO_2^{\ominus} ^{b, c)} cm ⁻¹
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	99.7	2300 2290 ^{d)}	1640 1690 ^{d)}
C ₆ H ₅	99.5	2298	1690
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	97.3	2282	1695
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	92.7	2298	1720
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	e)	2299	1695
ClCH ₂	93.8	2290	1720
(CH ₃) ₂ CH	e)	2280 ^{f)}	1700 ^{f)}

a) Durch quantitative Kupplung mit β -Naphthol bestimmt.

b) Maximum der Bande der antisymmetrischen Schwingung (s. Diskussion).

c) In Nujol.

d) In KBr.

e) Auf die Gehaltsbestimmung wurde wegen der hohen Tendenz zur Explosion verzichtet.

f) Nach Emulgieren der Nitrosoverbindung in Nujol beobachtete man direkt das Spektrum des Diazonium-carboxylats.

Voraussetzung für die Isolierung reiner Diazonium-carboxylate war eine rasche Isomerisierungsreaktion **3** \rightarrow **4**, damit der langsame Zerfall der Diazonium-carboxylate deren Isolierung nicht stört. Aus dem langsam isomerisierenden *N*-Nitrosoacetanilid (**3**, R = CH₃) erhielt man bei gleicher Arbeitsweise in CCl₄ nur geringe Mengen Benzoldiazonium-chlorid¹²⁾. Chlorid-Ionen entstanden vermutlich durch S_N2-Reaktion des in inertem Solvens stark nucleophilen Acetat-Ions^{11b, 16)} an CCl₄. Entsprechend entstand aus *N*-Nitroso-essigsäure-*p*-anisidid lediglich *p*-Methoxybenzoldiazonium-chlorid. Die Isolierung der Diazoniumsalze wurde außerdem durch deren Schwerlöslichkeit und gute Kristallisation erleichtert.

Je schwächer sauer die dem Diazoniumsalz zugrunde liegende Säure war, umso höher war die Schlag- und Stoßempfindlichkeit der Verbindungen. Benzoldiazonium-*[p*-methylbenzoat] war kristallin noch zu handhaben, das Isobutytrat explodierte

¹⁴⁾ Dissertat. *B. Freudenberg*, Univ. München 1966.

¹⁵⁾ Diplomarb. *C. C. Tan*, Univ. München 1968.

¹⁶⁾ *B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, Y. C. Mac* und *A. J. Parker*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1911 (1966).

heftig bei Berührung mit dem Glasspatel. Vielleicht ist bei den stärker basischen Anionen ein Gleichgewichtsanteil an Diazoester **4** für die Zersetzlichkeit verantwortlich. Benzoldiazonium-monochloracetat war das einzige rein isolierte Diazoniumsalz einer aliphatischen Säure. Der induktive Effekt des Chlors sorgte wieder für reinen Salzcharakter der Diazoverbindung.

Leicht zu erhalten waren trihalogenessigsäure-haltiges Benzoldiazonium-trichloracetat und -tribromacetat. Sie kristallisierten mit 1.6 Mol Säure nicht-stöchiometrisch als saure Salze, wenn man zu einer eiskalten wäßrigen Benzoldiazonium-chlorid-Lösung eine konz. Lösung der Trihalogenessigsäure zufügte. Die Zusammensetzung folgte wieder aus der Kupplungsreaktion sowie der Elementaranalyse. Benzoldiazonium-trifluoracetat ist bereits beschrieben¹⁷⁾.

Sämtliche Diazonium-carboxylate zeigten intensiv die scharfe IR-Bande der Diazoniumgruppe um 2290/cm (s. Tab. 1) (Lit.¹⁸⁾: 2261 ± 20 /cm), was den Salzcharakter der Verbindungen ausweist. Die Spektren besaßen aber im Bereich der Carbonylabsorption von Alkali-carboxylaten zwischen 1600 und 1500/cm¹⁹⁾ nur schwache oder keine Absorption. Statt dessen fand sich eine breite Bande zwischen 1856 und 1620/cm mit Maximum um 1720–1640/cm, die für eine antisymmetrische Schwingung der Carboxylat-Ionen sehr kurzweilig lag. Berücksichtigt man aber die bekannten Einflüsse von Elektronegativität, Radius und Masse des Kations auf diese Schwingung^{19,20)} so wird diese starke Verschiebung des Absorptionsmaximums verständlich. Im IR-Spektrum des Ammonium-[*p*-chlor-benzoats] (KBr) treten eine Bande mit Absorptionsmaximum bei 1685/cm und eine schwache Bande bei 1550 bis 1500/cm auf.

Die IR-Spektren der sauren Benzoldiazonium-trihalogenacetate besitzen eine breite Bande zwischen 3200 und 2200/cm wie das saure Natrium-trifluoracetat²¹⁾; sie wird durch die H-Brücke zwischen Säure und Anion verursacht. Die Carbonylbanden der Trichlor- bzw. Tribromessigsäuren fanden sich bei 1755 bzw. 1740/cm, die antisymm. Carbonylbande der entsprechenden Anionen bei 1580, die symm. bei 1346 bzw. 1334/cm.

Diskussion der Ergebnisse

Durch kinetische Versuche war es *Huisgen* gelungen, beim *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfall das Auftreten einer Diazo-Zwischenstufe indirekt nachzuweisen. Aus dem Einfluß von Strukturänderungen auf die Isomerisierungsreaktion **3** → **4**⁷⁾ wurde überzeugend abgeleitet, daß primär ein *trans*-Diazoester **4** entsteht, der daher auch als zentrale Zwischenstufe der Folgereaktionen angenommen wurde. Die nun gelungene Isolierung der salzartigen Diazonium-carboxylate unter Bedingungen, die denen der Arylierungsreaktion⁵⁾ ähnlich sind, macht es wahrscheinlich, daß aromatische Diazoester ebenso wie die aliphatischen³⁾ selbst in unpolarem Solvens rasch ionisieren.

¹⁷⁾ *Ntl. Research Development Co.* (Erf. *M. Stacey* und *J. C. Tatlow*), Engl. Pat. 761054 (1953); *C. A.* **51**, 9688a (1957).

¹⁸⁾ *M. Aroney*, *R. J. W. Le Fevre* und *R. L. Werner*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 276.

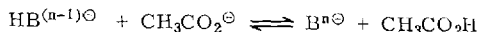
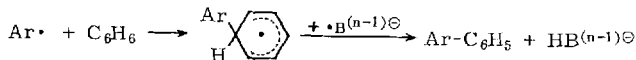
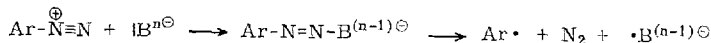
¹⁹⁾ *R. E. Kagarise*, *J. physic. Chem.* **59**, 271 (1955); *R. Theimer* und *O. Theimer*, *Mh. Chem.* **81**, 313 (1950).

²⁰⁾ *B. Ellis* und *H. Pyszora*, *Nature [London]* **181**, 181 (1958).

²¹⁾ *W. Klemperer* und *G. C. Pimentel*, *J. chem. Physics* **22**, 1399 (1954).

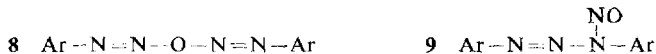
Solange keine in andere Richtung deutenden zusätzlichen Argumente bekannt sind, sollte man daher die isolierbaren ionischen Diazonium-carboxylate **7**^{11a)} und nicht die kovalenten Diazoester^{4,5, 22)} als zentrale Diazo-Zwischenstufe vermuten, die für die bekannten Folgereaktionen verantwortlich ist. Der lange akzeptierte Mechanismus der Arylierung von Benzol mit *N*-Nitroso-acetanilid, als dessen Schlüsselschritt der rasche homolytische Spontanzerfall des Diazoesters **4** in **5** und **6** galt, wird durch die Isolierung der Diazonium-carboxylate unhaltbar, da dieser Zerfall in CCl₄ ebenso rasch wie in Benzol erfolgen müßte. In verdünnter benzolischer Lösung unterlag Benzoldiazonium-[*p*-chlor-benzoat] nur einem langsamen Zerfall, der nicht der 1. Ordnung, sondern eher der 2. Ordnung^{15, 23)} gehorchte; die Reproduzierbarkeit der *k*₂-Werte war allerdings schlecht. Es entstanden Biphenyl und *p*-Chlor-benzoesäure in etwas geringerer Ausbeute als bei der Thermolyse des *N*-Nitroso-*p*-chlor-benzanilids.

Der Vorschlag, daß die Diazonium-carboxylat-Zwischenstufen über eine Radikalkette zerfallen¹¹⁾, vermag die Isolierung dieser Zwischenstufe in CCl₄ und ihren langsamen Zerfall in Abwesenheit der Nitrosoverbindung in verdünnter Benzollösung zu erklären.



Das aromatische Solvens nimmt an der Reaktionskette als aktiver Partner teil. CCl₄ ist hierzu nicht in der Lage, weshalb sich die Zwischenstufe **7** ansammelt.

Als Kupplungspartner |B^{n⊖} im ersten Kettenschritt wurden Diazotat-Ionen^{11, 24)} vorgeschlagen, die mit den Diazonium-Ionen Diazoanhydride **8**^{23, 25)} oder Nitroso-triazene **9**²⁶⁾ bilden. **8** und **9** wurden unabhängig synthetisiert, und sie zerfallen in Benzol spontan in Radikale^{25, 26)}. Es ist daher unwahrscheinlich, daß die ersten beiden Kettenschritte zusammen als einfache Elektronenübertragung verlaufen²⁷⁾.



22) 22a) D. B. Denney, N. E. Gershman und A. Appelbaum, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3181 (1964); 22b) B. Capon, M. J. Perkins und C. W. Rees, Organic Reaction Mechanisms, S. 154, Interscience Publ., New York-London 1965; 22c) I. c. 10), S. 75; 22d) R. M. Cooper und M. J. Perkins, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2477; 22e) J. I. G. Cadogan, Organic Reaction Mechanisms, The Chemical Society, Special Publ. **19**, 166 (1965); J. I. G. Cadogan und P. G. Hibbert, J. chem. Soc. [London] **1964**, 338; D. L. Brydon, J. I. G. Cadogan, D. M. Smith und J. B. Thomsen, Chem. Commun. **1967**, 727.

23) C. Rüchardt und E. Merz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2431, und dort zit. Lit.

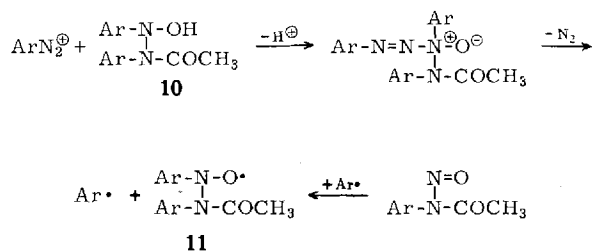
24) J. I. G. Cadogan, R. M. Paton und C. Thomson, Chem. Commun. **1969**, 614.

25) T. Kauffmann, H. O. Frierstock und H. Henkler, Liebigs Ann. Chem. **634**, 64 (1960).

26) E. Müller und H. Heiss, Chem. Ber. **95**, 1255 (1962).

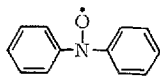
27) J. F. Bunnett und H. Takayama, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5173 (1968); J. org. Chemistry **33**, 1924 (1968); R. Werner und C. Rüchardt, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2407, und dort zit. Lit.; s. a. K. A. Bilevitsch, N. N. Bubnov und O. Y. Okhlobystin, ebenda **1968**, 3465.

Besser wird den experimentellen Ergebnissen jedoch das von *Chalfont* und *Perkins*²⁸⁾ vorgeschlagene Hydroxylamin **10** als Kupplungspartner $|\text{B}^{\ominus}|$ gerecht, da ein während des *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfalls beobachtetes ESR-Signal^{11,29)} dem Radikal **11** zugeordnet werden konnte^{28,30)}.



Die höhere Ausbeute an Azobenzol als Nebenprodukt des *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfalls³¹⁾ im Vergleich zur *Gomberg-Reaktion*³²⁾ und dessen ¹⁵N-Verteilung bei Verwendung von ¹⁵N-Acetanilid³¹⁾ spricht dafür, daß **10** leicht Essigsäure abspaltet, wodurch Kettenabbruch erfolgt. Die Zerfallskette der Diazonium-carboxylate ist daher wahrscheinlich relativ kurz und an die laufende Bildung von **11** aus *N*-Nitroso-acetanilid und Arylradikal gebunden. Dies erklärt den relativ langsamen Zerfall der isolierten Diazonium-carboxylate beim Lösen in Benzol in Abwesenheit der Nitrosoverbindung.

Die fehlende Einheitlichkeit des Verlaufs der Zerfallskette von **7** bei der *N*-Nitroso-acetanilid-Thermolyse in Benzol folgt daraus, daß man nach Zusatz von *N*-Hydroxypiperidin, das teilweise spontane Entnitrosierung von **3** bewirkt, beim anschließenden langsamen Zerfall von restlichem **3** das ESR-Spektrum von Diphenylnitroxid (**12**) anstelle des Spektrums von **11** beobachtet. **12** entsteht vermutlich durch zweifache Addition von Phenyl-Radikalen an NO³³⁾, es ist ebenso als langlebiges Gegenradikal einer Zerfallskette^{22d)} für **7** geeignet. Da *N*-Nitroso-acylamin-Thermolysen häufig von Entnitrosierung begleitet sind³⁴⁾, ist **12** neben **11** und dem Diazotat-Radikal generell als Kettenträger zu berücksichtigen.



12

Auch als Arin-Generator aus *N*-Nitroso-acylaminen bevorzugen wir Diazonium-carboxylate **7** vor Diazoestern^{22e)}. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß aus *N*-Nitroso-*p*-chlor-benzanilid mit äquimolaren Mengen Tetracyclon in CCl₄ die

²⁸⁾ G. R. Chalfont und M. J. Perkins, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3054 (1967).

²⁹⁾ G. Binsch und C. Rüchardt, J. Amer. chem. Soc. **88**, 173 (1966); s. aber l. c.²⁴⁾ und ²⁵⁾ und dort zit. Lit.

³⁰⁾ A. R. Forrester, Chem. and Ind. **1968**, 1483.

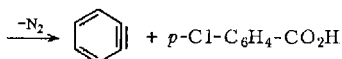
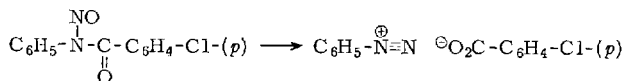
³¹⁾ Dissertat. B. Freudenberg, Univ. München 1966.

³²⁾ Dissertat. E. Merz, Univ. München 1966.

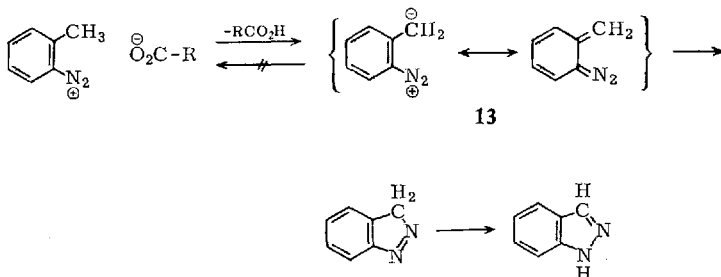
³³⁾ A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 180, Academic Press, London-New York 1968.

³⁴⁾ l. c.^{5a)}, und zwar S. 147.

gleichen Ausbeuten von 46–47% Tetraphenyl-naphthalin erhalten wurden wie aus Benzoldiazonium-[*p*-chlor-benzoat]. Die Arinbildung könnte dann in den Vordergrund rücken, wenn die diskutierten Zerfallsketten der Diazonium-carboxylate inhibiert sind. Ob die Arinbildung einstufig oder mehrstufig verläuft, sollte mit Hilfe der isolierten Diazoniumsalze zu entscheiden sein.



Auch für die *Jacobsonsche* Indazolsynthese aus *N*-Nitroso-*o*-methyl-aniliden wurde eine Diazoester-Zwischenstufe verantwortlich gemacht^{9,11b}). Durch Isolierung der Diazonium-carboxylate hat die Deutung der Ringschluß-Reaktion als Charakteristikum eines *trans*-Diazoesters an Überzeugung verloren, zumal bei Zusatz von β -Naphthol⁹⁾ die intermolekulare Kupplung – für die man die am stärksten elektrophile Diazokomponente 7 und nicht 4 verantwortlich machen sollte – der Indazolbildung völlig den Rang abläuft. Versuchen³⁵⁾, eine Betain-Zwischenstufe 13 bei der Indazolsynthese durch Zusatz deuterierter Säure RCO₂D nachzuweisen, war bisher kein Erfolg beschieden.



Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *H. Schulz* (München), Frau *M. Schwarz* (München) und Herrn Dr. *F. Salzer* (Chemische Werke Hüls AG, Marl) danken wir für die Ausführung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der *N*-Nitroso-*N*-acyl-aniline 3

Die *N*-Nitroso-anilide wurden durch 30–70 Min. Nitrosierung einer Suspension feingepulverten *Anilids* in Eisessig und Acetanhydrid bei 0° mit *nitrosen Gasen*/Luft-Gemischen dargestellt. Im Falle des *N*-Nitroso-essigsäure-anisidids mußte mit reinem N₂O₃ nitrosiert werden. Nach Fällen durch Zufügen von Eis und Wasser zur tiefgrünen Nitrosierungslösung wusch man die abfiltrierten festen Nitroverbindungen mit Eiswasser sowie eiskalter *n* KHCO₃-Lösung und trocknete über P₂O₅ und KOH im Exsiccator bei –20°.

³⁵⁾ Dissertat. *R. Werner*, Univ. Münster 1969.

Die Reinheit der Nitrosoverbindungen wurde durch Kuppeln mit überschüss. β -Naphthol in Methanol bestimmt. Nach 24 Stdn. wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Waschen mit verd. Natronlauge und Wasser gereinigt, getrocknet und als 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Roh-Schmp. 115—132° (Lit.³⁶): 134° bzw. als 1-[*p*-Methoxy-benzolazo]-naphthol-(2) mit Schmp. 130—133° (Lit.³⁷): 127—128° charakterisiert.

Die IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen. Die NH-Bande des zugrunde liegenden Anilids war verschwunden und die CO-Bande nach höherer Frequenz verschoben. Die N—Nitroso-Bande lag im gleichen Bereich wie die Amid II-Bande. Die Ausbeuten und analytischen Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Tab. 2
Ausbeuten und IR-Banden der dargestellten *N*-Nitroso-*N*-acyl-arylamine
Reinheitsbestimmung durch Kupplung mit β -Naphthol zum Azofarbstoff

R	R'	Eingesetztes Anilid mMol	Erhaltenes Nitrosoanilid mMol	% Azofarbstoff	C=O cm ⁻¹	N—NO cm ⁻¹
C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	30.5	26.0	100	1702	1527
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20.4	17.3	98	1711	1522
C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄	24.8	18.0	101	1706	1520
C ₆ H ₅	<i>m</i> -Cl—C ₆ H ₄	30.2	27.3	102	1704	1528
C ₆ H ₅	<i>p</i> -H ₃ C—C ₆ H ₄	34.8	20.8	98	1698	1512
C ₆ H ₅	CH ₃	370	339	100	1737	1525
C ₆ H ₅	ClCH ₂	35.4	27.5	97	1745	1535
C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	36.8	27.3	104	a)	a)
<i>p</i> -CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH ₃	36.4	30.1	97	1738	1513

a) Die Verbindung isomerisierte beim Suspendieren in Nujol bereits zu Benzoldiazonium-isobutyrat.

2. Isomerisierung der *N*-Nitroso-anilide zu Benzoldiazonium-carboxylaten

Bei der Handhabung der stoß- und schlagempfindlichen Aryldiazonium-carboxylate ist Vorsicht angebracht!

a) *Benzoldiazonium-[p-chlor-benzoat]*: Eine Suspension von 3.00 g (11.5 mMol) *N*-Nitroso-*p*-chlor-benzanilid in 30 ccm reinstem CCl₄ rührte man bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei leichte Verfärbung nach Hellbraun eintrat. Nach 20 Min. filtrierte man in einer Umkehrfritte unter N₂ eine kristalline, gelegentlich schlagempfindliche Substanz ab, die mit 50 ccm CCl₄ gewaschen und bei 0.07 Torr getrocknet wurde. Ausb. 2.53 g (84.3%); IR s. Tab. 1. Die Verbindung verfärbte sich an der Luft schnell und verpuffte bei Raumtemp.

C₁₃H₉ClN₂O₂ (260.7) Ber. C 59.90 H 3.48 N 10.75 Gef. C 59.36 H 3.78 N 10.78

295 mg *Diazonium-carboxylat* wurden, wie für die Nitrosoverbindung beschrieben, in Methanol mit β -Naphthol gekuppelt. Man isolierte 280 mg 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Schmp. 129—131° (Lit.³⁶): 134°, entsprechend einem Gehalt von 99.7%. Bei der Kupplung einer bei 0° hergestellten Lösung von 315 mg Diazonium-carboxylat in *n* HCl mit überschüss. alkalischer β -Naphthol-Lösung isolierte man 285 mg (97.3%) des Farbstoffs mit Schmp. 128—131°.

b) *Benzoldiazonium-benzoat*: 1.0 g *N*-Nitroso-benzanilid lieferten nach 20 Min. Rühren in 10 ccm CCl₄ bei 10° in gleicher Weise 0.66 g *Diazoniumsalz* (66%). Gehalt und IR-Banden s. Tab. 1.

c) *Benzoldiazonium-[p-nitro-benzoat]*: Aus 1.0 g *N*-Nitroso-*p*-nitro-benzanilid in 10 ccm CCl₄ erhielt man nach 30 Min. eine fast farblose kristalline Substanz, deren IR-Spektrum

36) C. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2858 (1883).

37) G. Charrier und L. Lasale, Gazz. chim. ital. **44**, 619 (1914).

noch eine Säureanhydrid-Carbonylbande bei 1786/cm zeigte. Diese verschwand nach raschem Waschen mit 2 ccm kaltem CH_2Cl_2 und 10 ccm CCl_4 . Aus der Waschlösung isolierte man *p*-Nitro-benzoesäure-anhydrid mit Schmp. 184–186° (Lit.³⁸⁾: 189–190°) und Misch-Schmp. ohne Depression. Zurück blieben 0.67 g reines *Diazoniumsalz*; Gehalt und IR-Daten s. Tab. 1.

d) *Benzoldiazonium-[m-chlor-benzoat]* wurde wie das *p*-Isomere in 74proz. Ausb. erhalten.

e) *Benzoldiazonium-[p-methyl-benzoat]*: 1.5 g *N-Nitroso-p-methyl-benzanilid* rührte man 25 Min., in 15 ccm CCl_4 suspendiert, bei 10°. Nach Abnutschen mit Umkehrfritte und Waschen mit CCl_4 erhielt man ein extrem kratzempfindliches *Diazoniumsalz*, das sich nicht gefahrlos zur Gehaltsbestimmung wiegen ließ.

f) *Benzoldiazonium-monochloracetat* ließ sich nach 30 Min. Behandeln von 1.0 g *N-Nitroso-chloracetanilid* mit 10 ccm CCl_4 bei 10° mit 58% Ausb. (0.58 g) wie üblich isolieren.

g) *Benzoldiazonium-isobutyrat*: 1.0 g *N-Nitroso-isobuttersäure-anilid* wurde in 10 ccm CCl_4 20 Min. bei 10° suspendiert. Nach Abfiltrieren in üblicher Weise isolierte man ca. 0.5 g einer fast farblosen Substanz, die bei jedem Versuch der Handhabung heftig explodierte. *N-Nitroso-isobuttersäure-anilid* isomerisiert besonders rasch, weshalb das IR-Spektrum der Nitroso-Verbindung in Nujol bereits das des *Diazonium-carboxylats* war.

h) *Isomerisierung des N-Nitroso-acetanilids bzw. N-Nitroso-essigsäure-p-anisidids*: 2.0 g *Nitroso-acetanilid* wurden bei 15° in 10 ccm CCl_4 30 Min. gerührt. Durch Abnutschen und Waschen mit CCl_4 isolierte man 0.35 g farbloses *Benzoldiazonium-chlorid*, was durch IR-Identität mit einer authent. Probe und Gehaltsbestimmung erkannt wurde. 48.1 mg (0.342 mMol) lieferten 78.6 mg (0.317 mMol) 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Schmp. 129–131° (92.1% Reinheit). In gleicher Weise isolierte man aus 2.0 g *N-Nitroso-essigsäure-p-anisidid* 0.45 g *p-Methoxy-benzoldiazonium-chlorid*. Beim Versuch, *Anisidin* in *Eisessig* mit *Isoamyl-nitrit* zu diazotieren, isolierte man nach Fällung mit Diäthyläther und Aceton lediglich *p-Methoxy-benzoldiazonium-nitrat*.

3. Darstellung der sauren Benzoldiazonium-trihalogenacetate

a) *Benzoldiazonium-tribromacetat*: Gab man eine eiskalte konz. wäbr. Lösung von 1.41 g (10 mMol) *Benzoldiazonium-chlorid* zu einer ebenso gekühlten konz. *Tribromessigsäure*-Lösung, so fielen 8.15 g (P_2O_5 -getrocknet) farbloser Niederschlag aus. 549.5 mg davon wurden in 5 ccm 2*n* HCl gelöst und mit 0.4 g β -Naphthol in 25 ccm 2*n* NaOH zu 154.5 mg 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Schmp. 126–129° gekuppelt. Dieser Gehalt von 45.5% *Benzoldiazonium-tribromacetat* war bei verschiedenen Proben reproduzierbar. Die hierauf bezogene Ausb. der Synthese war 91%.

813.1 mg *Diazoniumsalz* titrierte man in Wasser bei 0° mit 14.65 ccm 0.1*n* NaOH gegen Methylrot. Dies entspricht 435 mg (53.5%) *Tribromessigsäure*-Gehalt.

1.13 g des *Diazoniumsalzes* erhitzte man mit 100 ccm 2*n* NaOH zur vollkommenen Hydrolyse. Nach Ansäuern mit verd. *Salpetersäure* wurde $\frac{1}{10}$ der Lösung mit 9.63 bzw. 9.59 ccm 0.1*n* AgNO₃-Lösung nach *Volhard* titriert. Dies entspricht 766.4 mg (67.8%) *Brom*.

Legt man der Verbindung die aufgrund der Mittelwerte verschiedener Analysen auf 100% normalisierte Zusammensetzung von 45.5% *Benzoldiazonium-tribromacetat* und 54.5% *Tribromessigsäure* zugrunde, so befriedigen die Ergebnisse der Elementaranalyse:

Ber. C 15.82 H 0.75 Br 71.2 N 3.18 O 9.38

Gef. C 15.58 H 0.72 Br 67.8 N 3.27 O 9.71

Der Niederschlag aus *Diazoniumsalz* und Säure setzt sich also im molaren Verhältnis 1 : 1.58 zusammen²¹⁾.

³⁸⁾ J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 314, 305 (1901).

b) *Benzoldiazonium-trichloracetat*: Wie unter a) beschrieben, isolierte man aus 1,41 g (10 mMol) *Benzoldiazonium-chlorid* und 5,0 g *Trichloressigsäure* in konz. wäßr. Lösung 3,25 g saures Diazoniumsalz. Aus 337,2 mg bildeten sich 158,5 mg (639 mMol) *1-Benzolazonaphthol-(2)* (Schmp. 126–128°), einem Gehalt von 50,7% *Benzoldiazonium-trichloracetat* entsprechend. Hierauf bezogen, war die Ausb. der Synthese 62%.

499,2 mg *Diazoniumsalz* titrierte man mit 14,75 ccm 0,1*n* NaOH gegen Methylrot. Dies entspricht 241,2 mg (48,3%) *Trichloressigsäure*.

Die Elementaranalyse entspricht einer Zusammensetzung von 50,7% *Benzoldiazonium-trichloracetat* und 49,3% *Trichloressigsäure*, einem molaren Verhältnis 1 : 1,59 entsprechend²¹.

Ber. C 25,5 H 1,26 Cl 52,11 N 5,31 O 15,73

Gef. C 25,6 H 1,23 Cl 50,23 N 5,61 O 15,67

4. Zerfallsreaktionen von *N-Nitroso-p-chlor-benzanilid* und *Benzoldiazonium-[p-chlor-benzoat]*

1) Thermolysen in Benzol

a) 205 mg *Nitrosoverbindung* (0,787 mMol) ließ man in 100 ccm *Benzol* unter Rühren mit 1000 Umdrehungen/Min. bei 25,0° zerfallen. In einer Gasbürette sammelten sich 13,9 ccm (0,623 mMol, 79%) *N₂*. Gaschromatographisch isolierte man 65,4% *Biphenyl*, durch Extraktion mit Natronlauge und Ansäuern 80 mg (0,51 mMol, 65%) *p-Chlor-benzoessäure*. Die azotometrisch bestimmte *RG*-Konstante 1. Ordnung war $k_1 = 2,34 \cdot 10^{-3}$ /Sek. Bei höherer Konz. beobachtete man Abweichungen von der 1. Reaktionsordnung^{11,14}.

b) In gleicher Weise thermostatisierte man 0,26 g *Benzoldiazonium-[p-chlor-benzoat]* (97,4% rein) mit 130 ccm *C₆H₆* bei 25,0°. Die Gasentwicklung folgte nicht der 1. Ordnung. Aufgetragen nach dem Zeitgesetz der 2. Ordnung $1/(V_{\infty} - V_t)$ gegen die Zeit erhielt man über etwa 70% der Reaktion eine lineare Beziehung. Man isolierte 11,3 ccm (50%) *Stickstoff* und 38% (60 mg) *Biphenyl* neben *p-Chlor-benzoessäure*.

2) Zerfall in CCl₄ in Anwesenheit von Tetracyclon

a) 1,04 g (3,97 mMol) *Nitrosoverbindung* wurden mit 1,60 g (4,17 mMol) *Tetracyclon* in 75 ccm *CCl₄* bei 65–70° zersetzt. Die *Stickstoff*-Bildung setzte erst bei dieser Temp. ein und war nach 30 Min. beendet. Nach Waschen mit verd. Natronlauge, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. wurde in *Benzol* gelöst und an saurem *Al₂O₃* (3 × 40 cm) chromatographiert. Aus ca. 300 ccm Eluat isolierte man 801 mg (1,88 mMol, 47%) *1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin* mit Schmp. 196–198° (Lit.³⁹): 196–198°).

b) Wie unter a) beschrieben, zersetzte man 1,52 g *p-Chlor-benzoessäure*-haltiges, zu 64% reines *Benzoldiazonium-[p-chlor-benzoat]* (3,71 mMol korrr.) mit 2,25 g (5,86 mMol) *Tetracyclon* in 75 ccm *CCl₄* bei 65–70°. Es wurden 750 mg (1,74 mMol) *1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin* (47% korrigiert) mit Schmp. 196–198° erhalten.

³⁹) L. F. Fieser und M. J. Haddadin, *Canad. J. Chem.* 43, 1604 (1965).