

Aromatische Diazoniumsalze, VI<sup>1)</sup>; Nitroso-acyl-amine und Diazoester, XIV<sup>2)</sup>

## Eine neue Reaktionsweise des *N*-Nitrosoacetanilids

Chuan-Cheng Tan<sup>\*</sup>), Christoph Rüchardt<sup>\*)</sup>\*, Gerhard Binsch<sup>\*\*)</sup>,  
Dieter Höfner<sup>\*\*)</sup>, Rolf Huisgen<sup>\*\*)</sup> und Herbert Nakaten<sup>\*\*)</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>\*)</sup>,  
D-4400 Münster, Orléans-Ring 23, und

Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>\*\*)</sup>,  
D-8000 München 2, Karlstr. 23

Eingegangen am 18. September 1974

Eine früher beschriebene<sup>6)</sup> Nebenreaktion beim Zerfall des *N*-Nitrosoacetanilids in Äthanol/Kaliumacetat, die zur Bildung eines Salzes  $K[C_8H_8N_3O_3]$  führte, wurde erneut untersucht. Es ist wahrscheinlich, daß diese Verbindung durch radikalische Addition von NO an die Nitroso-Gruppe des *N*-Nitrosoacetanilids und anschließende Reduktion entsteht. Das Kaliumsalz und ein entsprechendes Silbersalz werden in Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten als Salze des *N*-Nitroso-*N*-(*N*-phenylacetamido)hydroxylamins (7) formuliert. Die NMR-Linienformanalyse gestattet die Messung einer Rotationsschwelle mit  $\Delta G^\ddagger = 16.0$  und  $\Delta G^\circ = 0.6$  kcal/mol.

Aromatic Diazonium Salts, VI<sup>1)</sup>; Nitrosoacylamines and Diazoesters, XIV<sup>2)</sup>

### A New Reaction Mode of *N*-Nitrosoacetanilide

A side reaction in the decomposition of *N*-nitrosoacetanilide in ethanol/potassium acetate, which has been described to produce a salt  $K[C_8H_8N_3O_3]$ <sup>6)</sup>, was reinvestigated. It is probable that this compound is formed by a free radical addition of NO to the nitroso group of *N*-nitrosoacetanilide and subsequent reduction. The potassium salt and the corresponding silver salt are considered to be derived from *N*-nitroso-*N*-(*N*-phenylacetamido)hydroxylamine (7) in agreement with spectroscopic data. Dynamic n. m. r. allows to measure a rotation process with  $\Delta G^\ddagger = 16.0$  and  $\Delta G^\circ = 0.6$  kcal/mole.

*N*-Nitrosoacetanilid (1) hat seit seiner erstmaligen Herstellung im Jahre 1876 bis zum heutigen Tag durch die Vielfalt seiner Reaktivität zahlreiche Untersuchungen angeregt<sup>3,4)</sup>.

\*<sup>1)</sup> Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21.

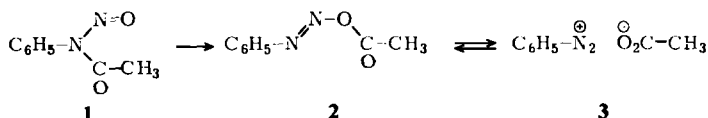
<sup>1a)</sup> V. Mittel.: H.-J. Oppenorth und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1333. — <sup>1b)</sup> IV. Mittel.: C. Rüchardt und C. C. Tan, Chem. Ber. 103, 1774 (1970).

<sup>2)</sup> XIII. Mittel.: R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 21 (1956).

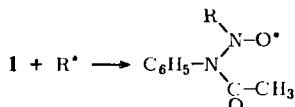
<sup>3)</sup> Übersichten über jüngste Entwicklungen: <sup>3a)</sup> J. I. G. Cadogan, Accounts Chem. Res. 4, 186 (1970). — <sup>3b)</sup> J. I. G. Cadogan, The Chemical Society, Special Publication Nr. 24, S. 71, Burlington House, London 1970. — <sup>3c)</sup> C. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberg, H.-J. Oppenorth, C. C. Tan und R. Werner, ebenda, S. 51.

<sup>4)</sup> Zusammenfassung der Chemie aliphatischer Nitrosoamide: T. J. Lobl, J. Chem. Educ. 49, 730 (1972).

Wie 1949 erkannt<sup>5)</sup>, werden die meisten Reaktionen von einer geschwindigkeitsbestimmenden Acylwanderung (Halbwertszeit ca. 1 h bei 25 °C) zum Benzol-*trans*-diazooacetat (**2**) eingeleitet; dessen Ionisations-Gleichgewicht mit Benzoldiazonium-acetat (**3**) bietet den Schlüssel zum Verständnis vieler Folgereaktionen<sup>1b)</sup>.



Das Ionenpaar **3** kann mit Kupplungspartnern abgefangen werden<sup>5)</sup>, in einer Kettenreaktion über Phenyl-Radikale homolytisch zerfallen<sup>3c)</sup>, durch Abspaltung von Essigsäure in Dehydrobenzol übergehen<sup>1b, 3)</sup> oder durch Alkohole<sup>6)</sup> oder Äther<sup>3c)</sup> reduziert werden. Basen lösen aus **1** den Acetylrest ab<sup>7)</sup> und führen zu Folgereaktionen des Benzoldiazotations. Andererseits wurden in jüngster Zeit für Nitrosoverbindungen typische, als Spin-Trapping-Methode<sup>8)</sup> bekannt gewordene Additionen kurzlebiger Radikale an die Nitroso-Gruppe von **1** ESR-spektroskopisch aufgezeigt<sup>9)</sup>.



## Die Verbindung unbekannter Struktur und ihre Eigenschaften

*Huisgen* und *Nakaten*<sup>6)</sup> fanden 1951 bei der Umsetzung von **1** mit absol. Äthanol in Gegenwart von Kaliumacetat neben der üblichen Reduktion



eine bisher nicht geklärte Nebenreaktion. Während in dem genannten System bei 0 °C und gleichzeitiger Anwesenheit von 2-Naphthol durch Azokupplung quantitativ 1-Phenylazo-2-naphthol erhalten wurde, also sicherlich **2** und **3** vollständig durchlaufen wurden, blieb die Stickstoffausbeute beim Versuch ohne Naphthol um rund 20% hinter dem Wert zurück, der ohne Kaliumacetat-Zusatz beobachtet wurde. Innerhalb einer Woche bei 0 °C schieden sich zu 8–11% farblose Kristalle einer Substanz A mit der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3]$  ab, die beim Erhitzen ( $\approx 200$  °C) verpufft. Die zugrunde liegende Säure unterscheidet sich von **1** um den Mehrgehalt von HNO; da **1** einen Nitrosylrest enthält, muß an der Bildung von A eine Molekel Äthanol als Reduktionsmittel beteiligt sein. In A wurde das Kaliumsalz **4** eines Acetoxytriazens oder ein Stellungsisomeres davon vermutet<sup>6)</sup>, ohne daß eine Klärung gelang.

<sup>5)</sup> *R. Huisgen* und *G. Horeld*, *Liebigs Ann. Chem.* **562**, 137 (1949).

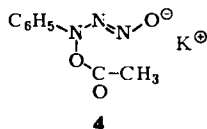
<sup>6)</sup> *R. Huisgen* und *H. Nakaten*, *Liebigs Ann. Chem.* **573**, 181 (1951).

<sup>7)</sup> *R. Huisgen*, *Liebigs Ann. Chem.* **573**, 163 (1951).

<sup>8)</sup> Übersichten: *M. J. Perkins*, *The Chemical Society*, Special Publication Nr. 24, S. 97, *Burlington House*, London 1970; *G. Janzen*, *Accounts Chem. Res.* **4**, 31 (1971); *S. F. Nelson* in *J. K. Kochi*, *Free Radicals*, Bd. 2, S. 545, *J. Wiley*, New York, London, Sydney, Toronto 1973.

<sup>9a)</sup> *G. R. Chalfont*, *D. H. Hey* und *M. J. Perkins*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3054 (1967) — <sup>9b)</sup> *G. R. Chalfont*, *D. H. Hey*, *K. S. Y. Liang* und *M. J. Perkins*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1967**, 367. — <sup>9c)</sup> *J. I. G. Cadogan*, *R. M. Patton* und *C. Thomson*, ebenda **1969**, 614.

Die wäßrige Lösung von A reduzierte ammoniakalische Silberlösung, war resistent gegen katalytisch erregten Wasserstoff und war zur Azokupplung nicht befähigt. Schon die Behandlung mit  $N H_2SO_4$  führte zur Freisetzung von einem Äquivalent Essigsäure; der Acetylrest findet sich also in leicht hydrolysierbarer Bindung.



Das Salz A reagiert in Wasser neutral. Beim Versuch der Freisetzung der zugrunde liegenden Säure trat Zerfall in Stickstoff und teerartige Produkte ein; schon die im System A + Essigsäure auftretende Gleichgewichtskonzentration an der Säure  $C_8H_9N_3O_3$  leitete die Zersetzung ein. In diesem System wurden 1.3–1.7 Moläquiv. Gas entwickelt, das 87% Stickstoff und 6.4% Distickstoffoxid enthielt. Dies entspricht dem gesamten N-Gehalt von A. Das System A + Essigsäure oxidierte siedendes Äthanol zu Acetaldehyd in 28proz. Ausbeute, während Benzoldiazonium-acetat (3) unter gleichen Bedingungen 72% Acetaldehyd lieferte<sup>6)</sup>.

Aus der wäßrigen Lösung von A schied sich mit Silbernitrat ein kristallines Silbersalz  $Ag[C_8H_8N_3O_3]$  aus, das ebenso wie A korrekte Analysenwerte lieferte. Die osmometrische Molekülmassen-Bestimmung von A schloß Multipla von  $K[C_8H_8N_3O_3]$  aus.

Unter den 1951 noch nicht zur Verfügung stehenden spektroskopischen Daten sei das  $^1H$ -NMR-Spektrum von A in  $D_2O$  erwähnt, das bei  $\tau = 2.75$  und  $8.05$  Signale im Flächenverhältnis 5:3 für Phenyl- und Acetylrest zeigt. Die Aufspaltung des Methylsignals bei Abkühlung wird weiter unten besprochen. Im IR-Spektrum (KBr) findet man eine Carbonylbande bei  $1643\text{ cm}^{-1}$ , die etwa der des *N*-Methylacetanilids ( $1653\text{ cm}^{-1}$ <sup>10)</sup>) entspricht. Eine Absorption bei  $1374\text{ cm}^{-1}$  könnte auf die CH-Beugeschwingung der Methylgruppe im Acetylrest zurückgehen ( $1373$  für Acetanilid,  $1356\text{ cm}^{-1}$  für *N*-Methylacetanilid<sup>10)</sup>). *N*-Nitrosodimethylamin weist Banden bei  $1288$  und  $1315\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Nitrosamin-Gruppe zugeordnet werden<sup>11)</sup>; Verbindung A zeigt Absorptionen bei  $1293$ ,  $1303$  und  $1311\text{ cm}^{-1}$ .

### Variation der Reaktanten

Bieten die Bedingungen der Bildung von A weitere Hinweise auf Struktur und Reaktionsweg? 25 g 1 lösten sich nur unvollständig in der Lösung von 25 g Kaliumacetat in 250 ml absol. Äthanol bei  $0^\circ C$ . Das Lösen des restlichen 1 erforderte mehrere Tage, was längere Reaktionszeiten zur Folge hatte, als aufgrund der bekannten Halbwertszeit<sup>5)</sup>  $1 \rightarrow 2$  zu erwarten. Führte man die Reaktion in geringerer Konzentration im gleichen Medium *homogen* durch, so ließ sich, auch nach Einengen, kein A isolieren. Auch nach Ersatz des Äthanol durch *Methanol* wurde A nicht mehr gefaßt.

Unseres Erachtens erfüllt das Kaliumacetat eine Doppelfunktion: Das Kalium-Ion vereinigt sich mit dem Anion der Säure  $C_8H_9N_3O_3$  zum in Äthanol schwerlöslichen

<sup>10)</sup> A. R. Katritzky und R. A. Jones, J. Chem. Soc. 1959, 2067.

<sup>11)</sup> R. N. Haszeldine und J. Jander, J. Chem. Soc. 1954, 691.

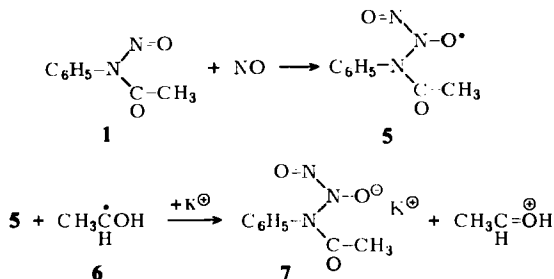
Salz A, das sich im Gemisch mit saurem Kaliumacetat,  $\text{KH}[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2$ <sup>12)</sup>, abscheidet. Damit wird dem Medium die Essigsäure entzogen, die als Produkt des 1-Zerfalls auftritt und homogen bereits die Zersetzung von A auslösen würde. In Methanol sind A und vor allem das saure Kaliumacetat leichter löslich. Sollte nicht Kaliumcarbonat besser die Essigsäure abfangen und als Quelle für  $\text{K}^\oplus$  dienen? Kaliumcarbonat in Äthanol war nicht wirksam im Sinne der A-Bildung aus 1, da die heterogene Basenkatalyse rasche Acetyl-Ablösung (Bildung von Äthylacetat)<sup>7)</sup> aus 1 zur Folge hat.

Daß man aus *N*-Nitroso-formanilid, -chloracetanilid oder -butyranilid mit Kaliumacetat in Äthanol A nicht erhielt, legt nahe, daß der Acetylrest von A nicht dem Kaliumacetat, sondern 1 entstammt; damit scheiden Benzoldiazonium-carboxylate (gemäß 3) als Zwischenstufe aus, da hier ein rascher Austausch gegen Acetat-Ion stattfinden sollte. Die zu A analogen Verbindungen mit Formyl-, Chloracetyl- oder Butyrylrest kristallisieren nicht aus Äthanol, wohl aus Gründen höherer Löslichkeit.

Dagegen isolierte man aus 1 mit Kaliumpropionat in Äthanol das gleiche Salz A (10%) wie mit Kaliumacetat, wie die Elementaranalyse lehrte. Der Zerfall von 1 mit Kaliumacetat in Isopropylalkohol gab ebenfalls A zu 7%, womit auch das Lösungsmittel als Quelle der Acetylgruppe in A ausschied.

### Bildungsweg und Struktur

Wir müssen daher annehmen, daß die Umsetzung von 1 mit einem Zerfallsprodukt von 1 für die A-Bildung mit Kaliumacetat verantwortlich ist. Daß es sich um ein Produkt des radikalischen 1-Zerfalls handelt, wurde durch die Unterbindung der A-Bildung in Gegenwart von Acrylonitril nahegelegt. Es ist bekannt, daß aus 1 durch Entnitrosierung NO entstehen kann<sup>7, 9c, 13)</sup>. Wir vermuten, daß sich Stickoxid wie andere Radikale<sup>9)</sup> an die Nitrosogruppe von 1 zum Radikal 5 zu addieren vermag. Letzteres wird unter Elektronenaufnahme – möglicherweise seitens des bei der Diazoniumsalz-Reduktion entstehenden  $\alpha$ -Hydroxyäthyl-Radikals (6)<sup>14)</sup> – zum Kaliumsalz des *N*-Nitroso-*N*-(*N*-phenylacetamido)hydroxylamins reduziert; A würde also die Formel 7 zukommen. Acetaldehyd ist als Reaktionsprodukt gesichert (70%)<sup>6)</sup>.

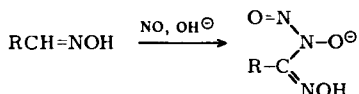


<sup>12)</sup> Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nr. 22, S. 934, 8. Aufl., Verlag Chemie, Berlin 1938.

<sup>13)</sup> Es ist denkbar, daß das 1 entstammende Nitrosyl-Kation durch das Radikal 6 zu NO reduziert wird in Analogie zur Reduktion von Diazoniumsalzen zu Aryldiimin-Radikalen in Äthanol<sup>3c)</sup>.

<sup>14)</sup> R. Werner und C. Rüdhardt, Tetrahedron Lett. 1969, 2407, und dort zit. Lit.

Die Reaktion der Nitrosogruppe mit Stickoxid ist nicht neu. *Bamberger*<sup>15,16)</sup> entdeckte die Überführung des Nitrosobenzols mit Stickoxid in Benzoldiazonium-nitrat. Bei der Umsetzung von Oximen mit Stickoxid<sup>17,18)</sup> wurden *N*-Nitrosohydroxylamin-Derivate erhalten. Auch bei der Photolyse von Nitrosoaminen kann es zur formalen HNO-Addition an die Nitrosogruppe kommen<sup>19)</sup>.

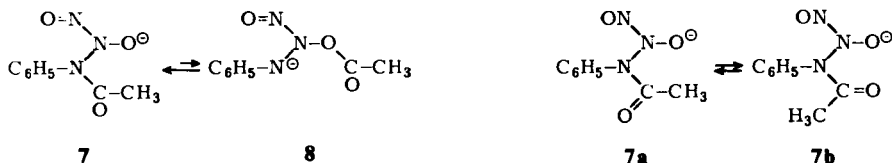


Das charakteristische Strukturelement des *N*-Nitrosohydroxylamins findet sich im „Cupferron“<sup>20)</sup>. Ebenso wie dieses<sup>21)</sup> bildet **7** mit vielen Schwermetallsalzen in saurem Medium teilweise farbige Komplexe, die sich jedoch rasch zersetzen. Da Struktur **7** drei miteinander verknüpfte Stickstoffatome enthält, wird es verständlich, daß die entsprechende freie Säure nicht stabil ist. Auch die erwähnte Bildung von Distickstoffoxid beim Zerfall der **7** entsprechenden Säure findet hier ihre Erklärung.

### Ein dynamischer Prozeß

Das oben erwähnte Methylsignal von **7** erscheint im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in D<sub>2</sub>O bei 38 °C als Singulett bei  $\tau = 8.05$ . Beim Abkühlen auf -6 °C spaltet es reversibel in zwei Signale bei  $\tau = 8.14$  und 7.99 im Verhältnis I : II = 77 : 23 auf, einem  $\Delta G^\circ = +0.64 \pm 0.03$  kcal/mol für I  $\rightarrow$  II entsprechend. Die quantitative Bandengestaltanalyse (Abb.) für den Temperaturbereich von -6 bis +38 °C mit dem Programm CLATUX<sup>22)</sup> erbrachte für die freie Energiebarriere I  $\rightarrow$  II  $\Delta G^\ddagger = 15.98 \pm 0.08$  kcal/mol.

Für den dynamischen Prozeß im Bereich der NMR-Zeitskala bieten sich zwei Möglichkeiten an: a) 1,3-Acetyl-Wanderung vom Stickstoff an den Sauerstoff, **7**  $\rightleftharpoons$  **8**; b) Einstellung eines *cis-trans*-Gleichgewichts bezüglich der Amidgruppe, **7a**  $\rightleftharpoons$  **7b**. Gegen die Acylwanderung spricht, daß man für **7** und **8** einen größeren Basizitätsunterschied vermuten sollte, als  $\Delta G^\circ = 0.6$  kcal/mol entspricht. Für eine Amidbarriere liegt der experimentelle  $\Delta G^\ddagger$ -Wert im erwarteten Bereich. Werte um 18 kcal/mol wurden für *N,N*-Dimethyl-



<sup>15)</sup> *E. Bamberger*, Ber. Deut. Chem. Ges. **30**, 506 (1904); **51**, 634 (1918).

<sup>16)</sup> Reaktion von Nitrosoalkanen mit NO: *Y. Rees* und *G. H. Williams*, Advan. Free-Radical Chem. **3**, 208 (1969).

<sup>17)</sup> *M. J. Danzig*, *R. F. Martel* und *S. R. Riccitiello*, J. Org. Chem. **26**, 3327 (1961).

<sup>18)</sup> Übersicht: *J. Freeman*, Chem. Rev. **73**, 283 (1973).

<sup>19)</sup> *Y. L. Chow*, Accounts Chem. Res. **6**, 354, und zwar 357 (1973).

<sup>20)</sup> *E. Enders* in Handbuch der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 10/3, S. 485, Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

<sup>21)</sup> *O. Baudisch*, Chem.-Ztg. **33**, 1298 (1909); *F. Feigl*, Tüpfelanalyse, Bd. 2, S. 427, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1960.

<sup>22)</sup> *G. Binsch*, Topics Stereochem. **3**, 97 (1968).

acetamid im organischen Lösungsmittel gefunden<sup>23)</sup>; Phenyl am Amidstickstoff sollte die Rotationsbarriere um etwa 4 kcal/mol erniedrigen, der Übergang zum wäßrigen Lösungsmittel mit etwa + 2 kcal/mol zu Buche schlagen<sup>23)</sup>.

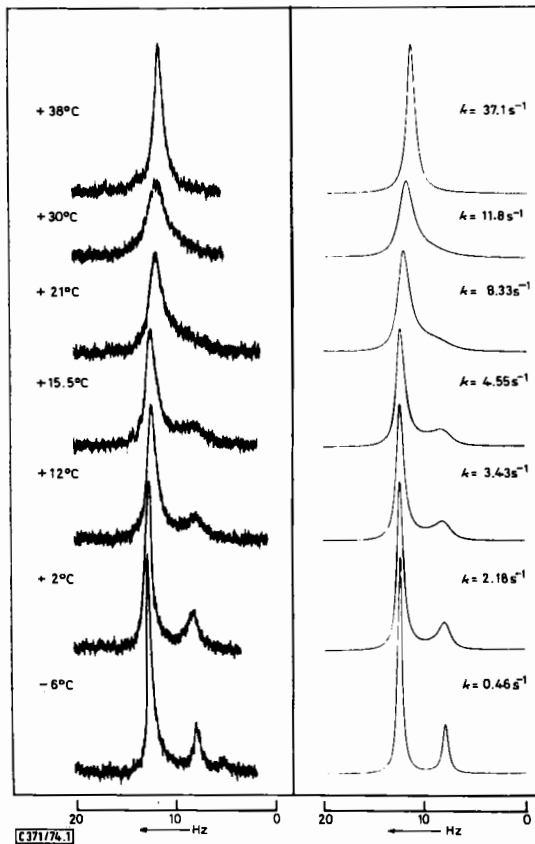


Abb. Methyl-Signale von **7** in  $D_2O$ , links experimentell, rechts simuliert

Im *N*-Nitrosoacetanilid (**1**) selbst kann das Elektronenpaar des Anilin-Stickstoffs an den Nitroso-Sauerstoff und den Amid-Sauerstoff delokalisiert werden. Diese „konkurrierende Mesomerie“ führt mit verringerter CN-Bindungsordnung zur Verminderung der Amidbarriere. Dieses Phänomen fällt in **7** fort. Die anionische  $N_2O_2$ -Gruppe entzieht dem Amid-Stickstoff allenfalls noch induktiv Elektronen, nicht aber im mesomeren Effekt. Aufgrund der Betrachtung der Dipol-Partialmomente darf man wohl **7a** einen energetischen Vorzug vor **7b** zuweisen, wengleich nicht so dramatische Unterschiede wie bei den *N*-Nitrosoacylaminen selbst<sup>24)</sup> zu erwarten sind.

<sup>23)</sup> W. E. Stewart und T. H. Siddall III, Chem. Rev. **70**, 517 (1970).

<sup>24)</sup> R. Huisgen und J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. **575**, 197 (1952).

Herrn Prof. Dr. H. Becher, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der IR-Spektren, Herrn H. Huber, Institut für Organische Chemie der Universität München, für die Aufnahme der temperaturabhängigen NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*Darstellung des Salzes  $K[C_8H_8N_3O_3]$  (7)<sup>6)</sup>*: Ausb. 8–11%. Auch die Analysen für C, H, N, K und Acetyl wurden früher beschrieben. Die Mol.-Masse wurde osmometrisch in Wasser zu < 170 gefunden; erwartet wird 117 für vollständige Dissoziation des Salzes. — IR (KBr): S. 1029. Eine Bande bei  $989\text{ cm}^{-1}$  ist möglicherweise der Schwingung  $N-O^-$  zuzuordnen.

Bei dem Versuch, das Salz mit *p*-Chlor- oder *p*-Nitrobenzoylchlorid in Methanol zu acylieren, trat keine Reaktion ein, die Methylierung mit Methyljodid führte nicht zu einer kristallisierten Verbindung.

*Silbersalz*: Tropfte man eine konz.  $AgNO_3$ -Lösung in eine eiskalte konz. wäßr. Lösung von 7, so fielen farblose Kristalle des analysenreinen Silbersalzes aus. Die Methylierung des Silbersalzes mit Methyljodid in Methanol führte nicht zu einer isolierbaren Reinsubstanz.

$Ag[C_8H_8N_3O_3]$  (302.0) Ber. C 31.82 H 2.65 N 13.90 Gef. C 31.88 H 2.50 N 13.80

*Oxidation des Äthanol durch 7*: 134 mg (0.57 mmol) 7 wurden in 5 ml Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig gekocht, wobei man den Acetaldehyd mit dem Äthanol in der früher beschriebenen Apparatur<sup>6)</sup> langsam abdestillierte und in 2,4-Dinitrophenylhydrazin in N HCl eintrug: 36 mg Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (28%).

*Gasanalyse bei saurer Zersetzung von 7*

a) 42.1 mg (0.181 mmol) 7 wurden unter  $CO_2$  mit 1 ml Eisessig versetzt und auf  $40^\circ C$  erwärmt. Im  $CO_2$ -Strom treibt man langsam das entstehende Gas in ein mit 40proz. Kalilauge gefülltes Azotometer: 6.41 ml Gas bei  $22.5^\circ C$  und 714 Torr entsprechen 0.244 mmol, d. s. 1.35 Moläquivalente. Ein zweiter Versuch mit 48.0 mg (0.206 mmol) 7 ergab 7.28 ml Gas bei  $22.5^\circ C$  und 711 Torr = 0.277 mmol Gas (1.35 Moläquivv.).

b) <sup>25)</sup> 424.7 mg (1.82 mmol) 7 wurden bei  $50^\circ C$  mit 5.0 ml Eisessig versetzt, wobei spontane Zersetzung unter Gasentwicklung beobachtet wurde. Das Gas wurde im  $CO_2$ -Strom in ein Azotometer übergeführt: 70.2 ml (3.14 mmol, korrr.; 1.73 Moläquivv. Gas). Im Reaktionsgefäß hinterblieb eine dunkelbraune Lösung, aus der keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte. Aus der Dampfdichtemessung des Gases wurde eine mittlere Molekülmasse von 28.2 bestimmt. Im IR-Spektrum ließen sich  $N_2O$ , CO und Benzol erkennen. Durch gaschromatographische Analyse<sup>26)</sup> wurden 87% Stickstoff und 6.4%  $N_2O$  neben wenigen Prozent Argon, Sauerstoff, CO und  $CO_2$  nachgewiesen.

## Versuche zum Mechanismus der Bildung von 7

a) Abfangen des Benzoldiazonium-acetats mit 2-Naphthol bei der Isomerisierung von 1 in Äthanol bei  $20^\circ C$  in Gegenwart von 3, 30 und 300 mol-% Kaliumacetat<sup>6)</sup>; Ausb. an 1-Phenylazo-2-naphthol 100%.

<sup>25)</sup> Wir danken Herrn Dr. P. Lorenz, Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, für die Durchführung dieses Versuchs.

<sup>26)</sup> Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für die Ausführung dieser Messung.

b) 5.0 g **1** und 5.0 g Kaliumacetat wurden in 125 ml wasserfreiem Äthanol vollständig gelöst und 7 d bei 0°C aufbewahrt. Der anschließend gesammelte Niederschlag löste sich ganz in 60 ml Äthanol bei 50°C und bestand demnach aus saurem Kaliumacetat.

c) Durch die auf 0°C gekühlte Lösung von 40 g wasserfreiem *Kaliumpropionat* in 250 ml Äthanol ließ man  $\frac{1}{2}$  h Reinstickstoff perlen, fügte 25.0 g (0.152 mol) **1** zu und bewahrte den mit Kapillare verschlossenen Kolben 7 d im Kühlschrank unter gelegentlichem Umschütteln auf; das gelbe **1** ging in 3 d in Lösung. Aus der dunkelbraunen Lösung saugte man farblose Kristalle ab, aus denen man mit 250 ml siedendem absol. Äthanol das saure Kaliumacetat herauswusch: 3.4 g (9.6%) **7**. Das aus Methanol umgelöste Präparat wurde analysiert; IR- und NMR-identisch mit **7**, das in Gegenwart von Kaliumacetat<sup>6)</sup> bereitet wurde.

$K[C_8H_8N_3O_3]$  (233.2) Ber. C 41.17 H 3.46 N 18.02 Gef. C 41.03 H 3.47 N 17.22

d) Die Synthese von **7** aus je 25 g **1** und Kaliumacetat<sup>6)</sup> wurde in 250 ml wasserfreiem *Isopropylalkohol* als Solvens wiederholt, wobei 2.5 g (7%) **7** isoliert wurden. Die Charakterisierung erfolgte spektroskopisch.

e) Beim Versuch, die Darstellung von **7** aus je 25 g **1** und Kaliumacetat<sup>6)</sup> in 250 ml wasserfreiem *Methanol* als Solvens durchzuführen, setzte die Reaktion sogleich unter starker Stickstoff-Entwicklung und Auflösen von **1** ein. Nach 7 d bei 0°C hinterblieb ein in Wasser und Methanol schwer, in Äther leicht löslicher, dunkler Niederschlag.

f) Führt man die Zerfallsreaktion von 25 g **1** unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>6)</sup> unter Zusatz von 10 g *Acrylonitril* durch, so erhielt man bei der Aufarbeitung nur einen wasserunlöslichen Teer; **7** war nicht entstanden.

g) Der Zerfall von 25 g **1** in der Suspension von 20 g wasserfreiem, feingepulvertem *Kaliumcarbonat* in 250 ml Äthanol erforderte mehrtägiges Aufbewahren bei 0°C unter gelegentlichem Umschütteln; die Stickstoff-Entwicklung betrug 60%. Dem abfiltrierten Salz konnte mit siedendem Methanol kein **7** entzogen werden.

h) Je 5 g Kaliumacetat und *N-Nitroso-formanilid* bzw. *-chloracetanilid* überließ man in 50 ml absol. Äthanol dem Zerfall bei 0°C. Es schied sich lediglich das saure Kaliumacetat ab, nicht aber **7**. Gleiches gilt für die Umsetzung von 23 g *N-Nitroso-butyrilanilid* mit 25 g Kaliumacetat in 250 ml Äthanol.

#### NMR-Geschwindigkeitsmessung der Amid-Rotation von **7**

Die experimentellen NMR-Spektren der Abb. wurden an einer Lösung von 57 mg **7** in 0.5 ml D<sub>2</sub>O mit DMSO als internem Standard aufgenommen. Analyse des Spektrums bei -6°C ergab eine chemische Verschiebungsdifferenz von 9.04 Hz und ein Isomerenverhältnis von 77:23 mit einer Standardabweichung von  $\pm 1$ . Die für die Linienform-Kalkulationen benötigten effektiven transversalen Relaxationszeiten  $T_2^{eff}$  wurden bei jeder Temperatur aus der Linienbreite  $W$  (Hz) des DMSO-Referenzsignals nach der Formel

$$T_2^{eff} = (\pi W)^{-1}$$

berechnet. Die Simulation der theoretischen Spektren der Abb. als Funktion der Austauschgeschwindigkeit erfolgte mit dem Rechenprogramm CLATUX<sup>22)</sup> unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Verschiebungsdifferenz und von  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$  (d. h.  $\Delta S^\circ = 0$ ). Den Berechnungen wurde ein Temperaturfehler  $\sigma_T$  von  $\pm 2^\circ\text{C}$  zugrunde gelegt, während der Standardfehler der Geschwindigkeitskonstanten,  $\sigma_k$ , aus der Empfindlichkeit der Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Spektren gegenüber Änderungen in  $k$  abgeschätzt wurde. Die Fehler in den freien Aktivierungsenthalpien,  $\sigma_{\Delta G^\ddagger}$ , wurden nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt.



Tab. Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie des Prozesses I  $\rightarrow$  II bei Verbindung 7; Parameter der Linienformanalyse

| $T$<br>(°C) | $T_2^{eff}$<br>(s) | $k_{I \rightarrow II}$<br>(s <sup>-1</sup> ) | $\sigma_k$<br>(s <sup>-1</sup> ) | $\Delta G^\ddagger$<br>(kcal/mol) | $\sigma_{\Delta G^\ddagger}$<br>(kcal/mol) |
|-------------|--------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| - 6         | 0.35               | 0.46   | 0.09                             | 15.99                             | 0.16                                       |
| + 2         | 0.40               | 2.18   | 0.20                             | 15.64                             | 0.13                                       |
| + 12        | 0.45               | 3.43   | 0.49                             | 15.97                             | 0.14                                       |
| + 15.5      | 0.53               | 4.55   | 0.41                             | 16.01                             | 0.13                                       |
| + 21        | 0.64               | 8.33   | 1.39                             | 15.97                             | 0.15                                       |
| + 30        | 0.53               | 11.8   | 1.1                              | 16.27                             | 0.12                                       |
| + 38        | 0.53               | 37.1   | 10.6                             | 16.01                             | 0.21                                       |

Wie aus der Tab. ersichtlich, zeigen die einzelnen  $\Delta G^\ddagger$ -Werte innerhalb der Fehlergrenzen keinen Gang mit der Temperatur; dieses Ergebnis berechtigt zur Annahme  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger$  bzw.  $\Delta S^\ddagger = 0$  und liefert einen temperaturunabhängigen Mittelwert  $\langle \Delta G^\ddagger \rangle = 15.98$  kcal/mol. Der nach den folgenden Formeln

$$\langle \Delta G^\ddagger \rangle = \frac{\sum_i (\Delta G^\ddagger)_i (\sigma_{\Delta G^\ddagger})_i^{-2}}{\sum_i (\sigma_{\Delta G^\ddagger})_i^{-2}}$$

$$\delta_i = \langle \Delta G^\ddagger \rangle - (\Delta G^\ddagger)_i$$

$$\sigma_{\langle \Delta G^\ddagger \rangle}^2 = \frac{\sum_i \delta_i^2 (\sigma_{\Delta G^\ddagger})_i^{-2}}{(n-1) \sum_i (\sigma_{\Delta G^\ddagger})_i^{-2}}$$

aus  $n$  Messungen berechnete Standardfehler  $\sigma_{\langle \Delta G^\ddagger \rangle}$  von  $\pm 0.08$  kcal/mol unterscheidet sich nur unwesentlich von dem nach der Formel

$$\sigma^2 = 1 / \left[ \sum_i (\sigma_{\Delta G^\ddagger})_i^{-2} \right]$$

erhaltenen Wert von  $\pm 0.05$  kcal/mol, was zeigt, daß die bei der Linienformanalyse gemachten Annahmen keine nennenswerten systematische Fehler verursacht haben.

[371/74]