

Aromatische Diazoniumsalze, VII<sup>1)</sup>

## Die Reduktion aromatischer Diazoniumsalze durch Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

Friedrich Tröndlin und Christoph Rüchardt \*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 11. Oktober 1976

Die Reduktion aromatischer Diazoniumsalze mit HMPT verläuft nach kinetischen Versuchen als sehr schnelle und lange Radikalkettenreaktion, vermutlich über die Kettenschritte 1–3. Über Versuche zum Nachweis des Kettenstarts und zur präparativen Anwendung der Reaktion wird berichtet.

Aromatic Diazonium Salts, VII<sup>1)</sup>

### The Reduction of Aromatic Diazonium Salts by Hexamethylphosphoric Triamide (HMPT)

From kinetic evidence it is concluded, that a long radical chain probably composed of the chain steps 1–3 is responsible for the fast and efficient reduction of aromatic diazonium salts by HMPT. Results concerning the chain start and the synthetic usefulness of the reaction are reported.

Der für die Synthese wichtige Austausch einer aromatischen Diazoniumgruppe gegen Wasserstoff wurde bereits durch Griess mit Alkohol als Reduktionsmittel beschrieben<sup>2)</sup>. Seitdem sind zahlreiche, teilweise in hervorragender Ausbeute verlaufende Reduktionsverfahren bekannt geworden<sup>3)</sup>. Als Reduktionsmittel dienten dabei Methanol und verschiedene Ether<sup>3,4)</sup> wie Dioxan,

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: C.-C. Tan, C. Rüchardt, G. Binsch, D. Höfner, R. Huisgen und H. Nakaten, Chem. Ber. 108, 1027 (1975).

<sup>2)</sup> P. Griess, Liebigs Ann. Chem. 113, 210 (1860).

<sup>3)</sup> Für Zusammenfassungen der älteren Literatur s.: <sup>3a)</sup> K. H. Saunders, The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Applications, 1. Aufl., Kap. 8, E. Arnold Co., London 1936. — <sup>3b)</sup> N. Kornblum in Org. React. 2, 262 (1944). — <sup>3c)</sup> H. Zollinger, Azo and Diazo Chemistry, 1. Aufl., S. 168, Interscience Publ., New York, London 1961. — <sup>3d)</sup> R. Pütter in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. X/3, S. 115, Thieme-Verlag, Stuttgart.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> R. Huisgen und H. Nakaten, Liebigs Ann. Chem. 573, 188 (1952). — <sup>4b)</sup> D. F. DeTar und M. N. Turetzky, J. Am. Chem. Soc. 78, 3925 (1956). — <sup>4c)</sup> J. F. Bunnett und H. Takayama, ebenda 90, 5173 (1968); J. Org. Chem. 33, 1924 (1968). — <sup>4d)</sup> W. J. Boyle und J. F. Bunnett, J. Am. Chem. Soc. 96, 1418 (1974). — <sup>4e)</sup> E. König, H. Musso und U. I. Zahorsky, Angew. Chem. 84, 33 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 45 (1972). — <sup>4f)</sup> J. E. Packer, D. B. House und E. J. Rasburn, J. Chem. Soc. B 1971, 1574. — <sup>4g)</sup> C. J. Heighway, J. E. Packer und R. K. Richardson, Tetrahedron Lett. 1974, 4441. — <sup>4h)</sup> D. F. DeTar und T. Kosuge, J. Am. Chem. Soc. 80, 6072 (1958). — <sup>4i)</sup> E. S. Lewis und D. J. Chalmers, ebenda 93, 3267 (1971). — <sup>4k)</sup> T. G. Streleva, L. A. Kiprianova, A. F. Levit und I. P. Gragerev, Teor. Eksp. Khim. 11, 485 (1975) [C. A. 83, 177941x (1975)].

THF u. a.<sup>3, 5)</sup>, Unterphosphorige Säure<sup>3b, 6)</sup>, Dimethylformamid<sup>3, 5c, f, 7)</sup>, Tetramethylharnstoff<sup>7b, 8)</sup>, Amide<sup>7b, 9)</sup>, tert. Amine<sup>5a, b, 6c, 7b, 10)</sup>, Natriumborhydrid<sup>4e, 11)</sup>, Silyl- und Stannyhydride<sup>12)</sup>, Formiat<sup>3, 4a, 13)</sup>, alkalische Formalinlösung<sup>3b)</sup>, Natriumstannit<sup>3a, b)</sup>, Hydrochinon<sup>3a, b, 14)</sup>, Zink oder Kupfer<sup>3b)</sup>, Triphenylphosphin<sup>15)</sup> und verschiedene andere<sup>3b)</sup>.

Während in den älteren Arbeiten<sup>3)</sup> hauptsächlich die präparative Anwendbarkeit der Reduktionen studiert wurde, sind später<sup>4-15)</sup> und vor allem seit der bahnbrechenden Studie *Kornblum* über das Reduktionsvermögen der Unterphosphorigen Säure<sup>3b, 6)</sup> auch Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen durchgeführt worden<sup>5e)</sup>. Dabei wurden verschiedene Mechanismen diskutiert, von denen drei belegt werden konnten.

Hydridübertragung auf das Diazoniumion wurde von *Meerwein* für die Reduktion durch Ether<sup>5a)</sup> vorgeschlagen, später allerdings widerlegt<sup>5c-e)</sup>. Sie ist aber der entscheidende Schritt bei der Reduktion mit Natriumborhydrid<sup>11b, c)</sup>, Natriummethylat<sup>4c, f, g)</sup> und wahrscheinlich teilweise bei der Reaktion mit anderen Hydriden<sup>12)</sup>.

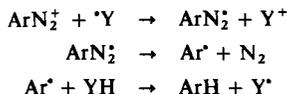


Es schließt sich, je nach dem pH-Wert der Lösung, ein ionischer Zerfall über Arylanionen<sup>16)</sup> oder ein radikalischer Kettenerfall<sup>17)</sup> des Aryldiimins an. Bei letzterem können die intermediär auftretenden Arylradikale auch dem Solvens ein H-Atom entreißen.

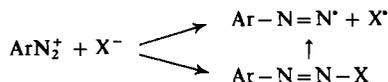
- 5) <sup>5a)</sup> *H. Meerwein, H. Allendörfer, P. Beekmann, F. Kunert, H. Morschel, F. Pawellek und K. Wunderlich*, *Angew. Chem.* **70**, 211 (1958). — <sup>5b)</sup> *H. Meerwein, U. Hederich, H. Morschel und K. Wunderlich*, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 1 (1960). — <sup>5c)</sup> *R. Werner und C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2407. — <sup>5d)</sup> *A. G. Lane, C. Rüchardt und R. Werner*, ebenda **1969**, 3213. — <sup>5e)</sup> *C. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberg, H.-J. Oppenorth, C. C. Tan und R. Werner*, *Chem. Soc. Spec. Publ.* **24**, 51 (1970). — <sup>5f)</sup> *J. I. G. Cadogan und G. A. Molina*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 541. — <sup>5g)</sup> *I. Antonini, P. Fanchetti, M. Grifantini und S. Martelli*, *J. Org. Chem.* **41**, 158 (1976).
- 6) <sup>6a)</sup> *N. Kornblum, A. E. Kelley und G. D. Cooper*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3074 (1952), und zit. Lit. — <sup>6b)</sup> *E. R. Alexander und R. E. Burge*, ebenda **72**, 3100 (1950).
- 7) <sup>7a)</sup> *Cassella AG*, (Erf. *W. Zerweck, M. Schubert und R. Fleischhauer*), D. B. P. 901175 (25. 12. 1943) und 905014 (23. 9. 1944) [C. **1954**, 9141 und **1955**, 1143]. — <sup>7b)</sup> *H.-J. Oppenorth*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1970. — <sup>7c)</sup> *G. S. Marx*, *J. Org. Chem.* **36**, 1725 (1971).
- 8) *K. G. Rutherford und W. A. Redmond*, *J. Org. Chem.* **28**, 568 (1963).
- 9) *T. Cohen, K. W. Smith und M. D. Swerdloff*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4303 (1971), und zit. Lit.
- 10) <sup>10a)</sup> *H. Meerwein, K. Wunderlich und K. F. Zenner*, *Angew. Chem.* **74**, 807 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 613 (1962). — <sup>10b)</sup> *L. Horner und H. Stöhr*, *Chem. Ber.* **86**, 1066 (1953). — <sup>10c)</sup> *H. Suschitzky und C. F. Sellers*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1105. — <sup>10d)</sup> *N. N. Bubnov, B. Ya. Medvedev, L. A. Polyakova, K. A. Bilevich und O. Yu. Okhlobystin*, *Org. Magn. Reson.* **5**, 437 (1973). — <sup>10e)</sup> *A. F. Levit, T. G. Stereleva, L. A. Kiprianova und I. P. Gragerov*, *Teor. Eksp. Khim.* **10**, 487 (1974) [C. A. **81**, 135261 d (1974)]. — <sup>10f)</sup> *A. H. Lewin, N. C. Peterson und R. J. Michl*, *J. Org. Chem.* **39**, 2747 (1974). — <sup>10g)</sup> *B. Ya. Medvedev, L. A. Polyakova, K. A. Bilevich, N. N. Bubnov und O. Yu. Okhlobystin*, *Teor. Eksp. Khim.* **9**, 838 (1973) [C. A. **80**, 70057 z (1974)].
- 11) <sup>11a)</sup> *J. B. Hendrickson*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1251 (1961). — <sup>11b)</sup> *M. Bloch, H. Musso und U. I. Zahorsky*, *Angew. Chem.* **81**, 392 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 370 (1969). — <sup>11c)</sup> *T. Severin, R. Schmitz, J. Loske und J. Hufnagel*, *Chem. Ber.* **102**, 4152 (1969). — <sup>11d)</sup> *A. Rieker, P. Niederer und D. Leibfritz*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4287. — <sup>11e)</sup> *C. E. McKenna und T. G. Traylor*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2313 (1971).
- 12) *J. Nakayama, M. Yoshida und O. Simamura*, *Tetrahedron* **26**, 4609 (1970).
- 13) *J. E. Packer, R. K. Richardson, P. J. Soole und D. R. Webster*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 1472.
- 14) *A. A. Matnshyan und G. A. Kazaryan*, *Arm. Khim. Zh.* **26**, 991 (1973) [C. A. **80**, 132406 y (1974)].
- 15) *L. Horner und H. Stöhr*, *Chem. Ber.* **86**, 1073 (1953). *L. Horner und H. Hoffmann*, *Chem. Ber.* **91**, 45 (1958).
- 16) *E. M. Kosower*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 193 (1971), und zit. Lit.; *R. Galland, A. Heising und B.-V. Kaiser*, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 97.
- 17) Zur Lebensdauer der Aryldiiminradikale s. Lit.<sup>4f)</sup>, und *K.-G. Seifert und F. Gerhart*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 829.

Die Alternative, Hydridionen auf die aus den Diazoniumionen entstehenden Arylkationen<sup>18)</sup> zu übertragen, wurde bisher nicht beobachtet.

Häufiger als durch Hydridübertragung (Zweielektronenreduktion) erfolgt die Reduktion von Diazoniumsalzen durch zwei Einelektronen-Übertragungsschritte unter Beteiligung eines H-Donors HY und des daraus durch H-Übertragung entstehenden Radikals<sup>4-9)</sup>.

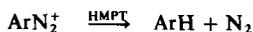


Der Startschritt derartiger Ketten besteht meist in der Reaktion mit einem nucleophilen Partner, wobei ebenfalls Elektronenübertragung<sup>4s, 19)</sup> oder Bildung einer thermolabilen Azozwischenverbindung durch Kupplung eintreten kann<sup>4s, 5e)</sup>.



Allgemein kann jede der bekannten zu Arylradikalen führenden Reaktionen aromatischer Diazoniumsalze, so z. B. die mit Schwermetallionen in niedriger Wertigkeitsstufe<sup>20)</sup>, diese Radikalkette starten oder auch bei stöchiometrischem Umsatz in H-Donor-Solventien zur Reduktion führen.

Kürzlich beschrieben *Newman* und Mitarb.<sup>21)</sup>, daß bei der Durchführung der Schwelten-Reaktion, d. i. der thermischen Zerfallsreaktion von Diazonium-Quecksilberbromid-Doppelsalzen, in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) unter Zusatz von Glaspulver nicht wie üblich Arylbromide entstehen, sondern daß mit 70–94% Ausb. reduktive Desaminierung erfolgt. *p*-Toluoldiazonium-hexafluorophosphat wurde von HMPT ebenfalls reduziert<sup>21)</sup>. Im Rahmen unserer Arbeiten über aromatische Diazoniumsalze interessierten wir uns für den Mechanismus und die präparative Anwendungsbreite dieses neuen Reduktionsverfahrens.



## Der Nachweis einer Radikalkette

Zum Studium der Reaktion dienen kristallisierte Diazonium-tetrafluoroborate in HMPT. Es wurde die Entwicklung des Stickstoffs in der hochtourig gerührten, bei konst. Temperatur gehaltenen Reaktionslösung mit einer thermostatisierten Gasbürette zeitlich verfolgt. Daneben bestimmte man die Ausbeute an Reduktionsprodukt und anderen Produkten quantitativ gaschromatographisch.

Bereits die ersten, sich durch schlechte Reproduzierbarkeit der Kinetik auszeichnenden Experimente zeigten, daß Sauerstoff die Geschwindigkeit der Reaktion stark beeinflusst.

<sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> *H. Zollinger*, *Acc. Chem. Res.* **6**, 335 (1973); *R. G. Bergstrom*, *R. G. M. Landells*, *G. H. Wahl* und *H. Zollinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3301 (1976). — <sup>18b)</sup> *C. G. Swain*, *J. E. Sheats* und *K. G. Harbison*, ebenda **97**, 783 796 (1975); *C. G. Swain*, *J. E. Sheats*, *D. G. Gorenstein* und *K. G. Harbison*, ebenda **97**, 791 (1975).

<sup>19)</sup> *P. R. Singh* und *R. Kumar*, *Aust. J. Chem.* **25**, 2133 (1972), und zit. Lit.

<sup>20)</sup> *D. C. Nonhebel* in *Chem. Soc. Spec. Publ.* **24**, 409 (1970).

<sup>21)</sup> *M. S. Newman* und *W. H. Hung*, *J. Org. Chem.* **39**, 1317 (1974).

Wie früher auch bei der Reduktion mit Dioxolan<sup>5c,e)</sup> festgestellt, wird die Reaktion durch Spuren O<sub>2</sub> katalysiert, durch die sauerstoffreiche Luft aber inhibiert (s. Abb. 1). Daher wurden alle weiteren Versuche unter strengstem Ausschluß von O<sub>2</sub> mit entgastem HMPT durchgeführt ( $\leq 5$  ppm O<sub>2</sub>). Sie waren dann innerhalb der Meßgenauigkeit der teilweise sehr schnell verlaufenden Reduktionsreaktionen reproduzierbar.

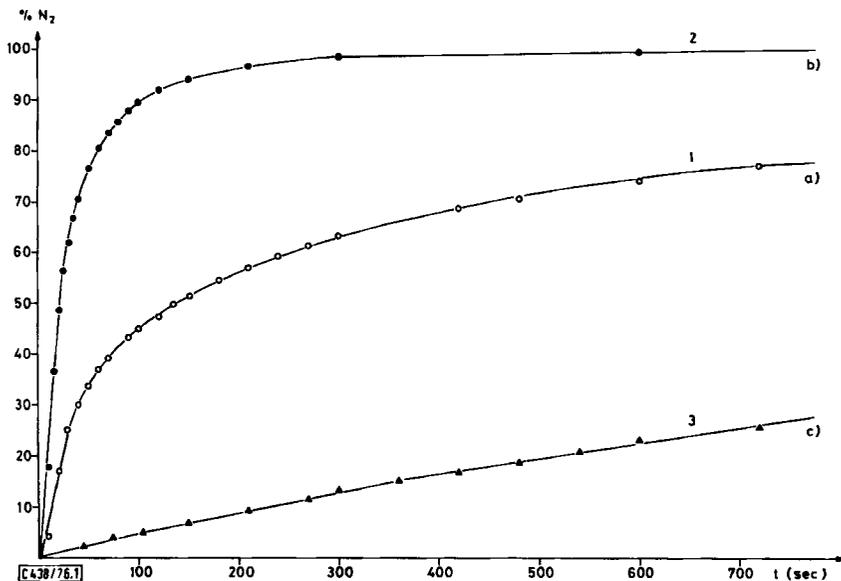


Abb. 1. Der Einfluß von Sauerstoff auf die Geschwindigkeit der Reduktion von 55.2 mmol/Liter 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluorborat in HMPT bei 20.0°C

- a) Unter N<sub>2</sub> mit  $\leq 5$  ppm O<sub>2</sub> (Vers. 1)  
 b) Unter N<sub>2</sub> mit  $\approx 100$  ppm O<sub>2</sub> (Vers. 2)  
 c) Unter Luft (Vers. 3)

Aufschlußreich verliefen die Versuche zur Bestimmung der kinetischen Reaktionsordnung der Reduktionsreaktion. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung des Diazoniumsalzes in der Konzentration<sup>22)</sup> wurde die halbe Umsatzzeit der N<sub>2</sub>-Entwicklung in Abhängigkeit von der Diazoniumsalz-Konzentration bestimmt (Vers. 1, 4, 5). Diese war unabhängig von der Konzentration. Nach der Halbwertszeitmethode<sup>23)</sup> ergibt sich die erste Reaktionsordnung an Diazoniumsalz. Da die Stickstoffentwicklung der Einzelmessungen keiner einfachen Reaktionsordnung folgte, wurde die Reaktionsordnung der Stickstoffentwicklung in der Zeit<sup>22)</sup> aus den Einzelmessungen erst mit Hilfe eines *Powell-Diagramms* abgeschätzt<sup>24, 25)</sup>. Sie erwies sich dabei als  $2 \leq n \leq 3$ . Die exakte Bestimmung

<sup>22)</sup> K. J. Laidler, Reaktionskinetik I, Hochschultaschenbuch, Bd. 290, S. 24, 1. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim 1970.

<sup>23)</sup> K. Schwetlick, H. Dunker, G. Pretzschner, K. Scherzer und H.-J. Tiller, Chemische Kinetik, S. 81, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

<sup>24)</sup> E. S. Swinbourne, Auswertung und Analyse kinetischer Messungen, 1. Aufl., S. 76, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

<sup>25)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, 2. Aufl., S. 15, J. Wiley Inc., London 1956.

Tab. 1. Reduktion von 4-subst. Benzoldiazonium-tetrafluorboraten in HMPT bei 20°C unter Reinstickstoff mit  $\leq 5$  ppm  $O_2$ -Gehalt

Nr.	ArN <sub>2</sub> <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> Ar <sup>1)</sup> mmol/Liter	Zusätze	t <sub>1/2</sub> s	N <sub>2</sub>	Ausb. in % ArH weitere Produkte
1	4-Cl	—	125	104	91
2	4-Cl	≈ 100 ppm O <sub>2</sub> in Atmosphäre	21	104	93
3	4-Cl	Luftatmosphäre	1915	50 <sup>2)</sup>	67
4	4-Cl	—	120	105	91
5	4-Cl	—	135	106	92
6	4-Cl	3)	380	100	92 <sup>4)</sup>
7	4-Cl	30 ml HMPT + 10 ml Acetonitril (Molverh. 1:1)	262	100	92
8	4-Cl	25 ml HMPT + 15 ml Acetonitril (Molverh. 1:2)	480	100	96
9	4-Cl	20 ml HMPT + 20 ml Acetonitril (Molverh. 1:3)	655	100	90
10	4-Cl	15 ml HMPT + 25 ml Acetonitril (Molverh. 1:5.5)	1050	101	90
11	4-Cl	12 ml HMPT + 28 ml Acetonitril (Molverh. 1:7.6)	1510	93	83
12	4-Cl	10 ml HMPT + 30 ml Acetonitril (Molverh. 1:10)	3525	96	86
13	4-H	—	110	102	93
14	4-NO <sub>2</sub>	—	89	102	82
15	4-CH <sub>3</sub> O	—	2700	93	90
16	4-Cl	1 Moläquiv. BrCCl <sub>3</sub>	10200	103	87
17	4-Cl	2 Moläquiv. BrCCl <sub>3</sub>	23600	101	76
18	4-Cl	5 Moläquiv. BrCCl <sub>3</sub>	28800	100	59
19	4-Cl	1 Moläquiv. <i>m</i> -Dinitrobenzol	7420	106	89
20	4-H	1 Moläquiv. 1,1-Diphenylethylen	7700	100	72
21	4-CH <sub>3</sub> O	1 Moläquiv. 1,1-Diphenylethylen	79000	106	89
22	4-Cl	5 Moläquiv. BrCCl <sub>3</sub> + 5 Moläquiv. 1,1-Di-phenylethylen	37500	101	49
23	4-Cl	0,1 Moläquiv. KI	10	105	89
24	4-Cl	0,001 Moläquiv. KI	20	104	98
25	4-Cl	1 Moläquiv. Tetraphenylethylen	63	104	88
26	4-CH <sub>3</sub> O	1 Moläquiv. Tetraphenylethylen	1560	102	92
27	4-Cl	0,1 Moläquiv. Tetraphenylethylen	320	104	98
28	4-CH <sub>3</sub> O	0,1 Moläquiv. 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	230	102	92
29	4-Cl	3 Moläquiv. <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	1075	99	92
30	4-Cl	3 Moläquiv. <i>p</i> -Toluolsulfonsäure in 10 ml HMPT und 30 ml Acetonitril	12500	95	88
31	4-Cl	1 Moläquiv. Acetanhydrid	320	99	94
32	4-Cl	1 Vol.-% Wasser	175	104	95

1) Ar = 4-subst. Phenyl.

2) Geringer Wert wegen gleichzeitiger Aufnahme von O<sub>2</sub> durch die Reaktionslösung.

3) Reaktionslösung eines Versuches 1 entsprechenden Versuches diente als Solvens.

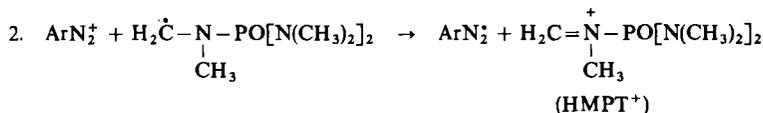
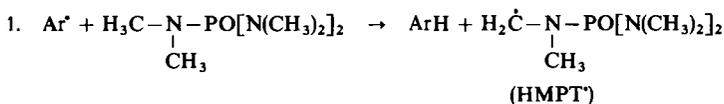
4) Ausbeute = Mittelwert der beiden hintereinander durchgeführten Versuche<sup>3)</sup>.

nach der differentiellen Methode von *van't Hoff*<sup>22)</sup> führte für Versuch 4 zu  $n = 2.6$ . Die auffallende Diskrepanz zwischen der Reaktionsordnung in der Zeit und der Ordnung bezüglich der Diazoniumionen-Konzentration bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion schneller abnimmt als zu erwarten, sie spricht also für Autoinhibition<sup>22)</sup>. Dies ist ein weiterer Beleg für das Vorliegen einer Kettenreaktion. Zur Prüfung hierauf wurde die Reaktionslösung eines abgeschlossenen Versuchs als Solvens für einen neuen Versuch verwendet. Die Halbwertszeit der Stickstoff-Freisetzung stieg dabei in der Tat auf 380 s an (Vers. 6) und folgte bis 70% Umsatz gut der zweiten Reaktionsordnung in der Zeit. Durch Verdünnen des Lösungsmittels HMPT mit absol. Acetonitril wurde auch die Reaktionsordnung bezüglich der Konzentration an HMPT ermittelt (Vers. 1, 7–12). Während die Produktausbeuten unverändert hoch blieben, sank die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender HMPT-Konzentration erheblich, obwohl in allen Fällen das Molverhältnis HMPT:Diazoniumsalz  $\geq 30$  war. Die Ordnung bezüglich HMPT ergab sich mit der Halbwertszeitmethode<sup>26)</sup> zu  $2 \pm 0.1$ . Die Einzelmessungen von Versuch 1 und 7–12 wurden wieder mit Hilfe des *Powell-Diagramms*<sup>24, 25)</sup> auf die Reaktionsordnung in der Zeit geprüft. Diese änderte sich dabei nicht wesentlich und nicht eindeutig in der Richtung.

Da bei anderen über Radikalkettenreaktionen verlaufenden Diazoniumsalz-Reaktionen<sup>26, 27)</sup> elektronenanziehende Substituenten im allgemeinen eine schwache Beschleunigung bewirken, untersuchten wir auch den Substituenteneffekt auf die HMPT-Reduktion. Die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen das gewohnte Bild. Die Reaktionsordnung der Stickstoff-Freisetzung lag unverändert bei  $n \approx 2.5$ .

Alle bisher diskutierten Ergebnisse weisen auf einen Radikalkettenmechanismus hin, für den, in Analogie zur Reduktion mit Ethern<sup>5)</sup>, tert. Aminen und Amiden folgende Einzelschritte vorgeschlagen seien:

### Vorgeschlagene Reaktionskette



Da es sich allem Anschein nach (s. u.) um eine sehr lange Kette handelt, nehmen wir aufgrund der bekannten Geschwindigkeitskonstanten<sup>28)</sup> und der hohen HMPT-Kon-

<sup>26)</sup> Lit. <sup>25)</sup>, S. 40.

<sup>27)</sup> H.-J. Opgenorth und C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1333.

<sup>28)</sup> Die Geschwindigkeitskonstante der Stickstoffeliminierung aus Phenyl-diazonylradikalen wurde zu  $k_1 = 10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt. N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmüller, G. L. Closs und M. Shobataki, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3664 (1972), für die Reaktion von Phenylradikalen mit Methanol zu  $1.4 \cdot 10^5 \text{ Liter/mol} \cdot \text{s}^{40)}$ .

zentration an, daß der zweite bimolekulare Kettenschritt der langsamste ist. Obwohl das erwartete Imoniums Salz  $\text{HMPT}^+$  nicht isoliert werden konnte, gelang sein indirekter Nachweis. IR-spektroskopisch beobachtet man bei einer Messung gegen HMPT in der Kompensationsküvette eine mittelstarke Bande bei  $1648\text{ cm}^{-1}$ , die einer  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung zugeordnet werden kann<sup>29)</sup>. Außerdem gelang es, nach Hydrolyse Formaldehyd durch Tüpfelanalyse mit *p*-Phenylendiamin und  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>30)</sup> einerseits und mit Fuchsin-schwefeliger Säure<sup>31)</sup> nach Wasserdampfdestillation andererseits nachzuweisen.

Den besten Beweis für Radikalkettenreaktionen liefern Versuche zur Initiation und zur Inhibition. Die Fähigkeit des Sauerstoffs, je nach seiner Konzentration beide Wirkungen zu erzielen, wurde bereits erwähnt. Weitere Inhibitionsversuche wurden mit  $\text{BrCCl}_3$ , *m*-Dinitrobenzol und 1,1-Diphenylethylen durchgeführt (s. Tab. 1 Nr. 16–21 und Abb. 2).

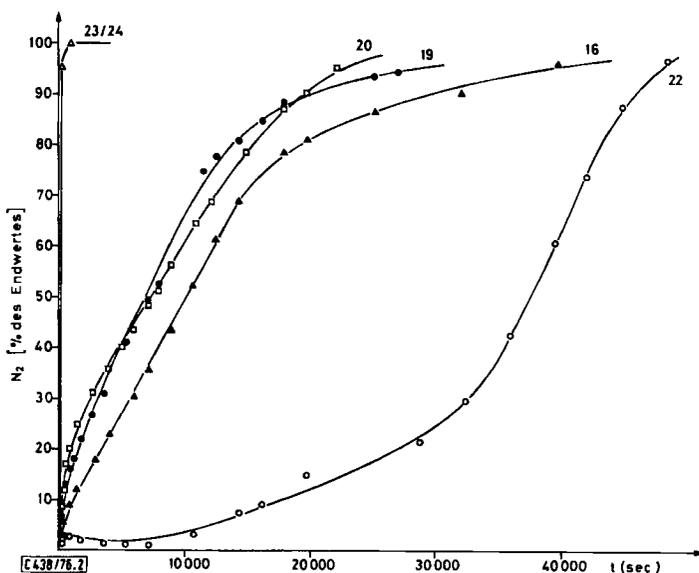


Abb. 2. Der Einfluß von Inhibitoren und einem Katalysator auf die Geschwindigkeit der Reduktion von 55.2 mmol/Liter 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat (Vers. 16, 19, 22–24) und Benzoldiazonium-tetrafluoroborat (Vers. 20) in HMPT bei 20°C

Vers. 16: Zusatz von 1 Moläquiv.  $\text{BrCCl}_3$

Vers. 19: Zusatz von 1 Moläquiv. *m*-Dinitrobenzol

Vers. 20: Zusatz von 1 Moläquiv. 1,1-Diphenylethylen

Vers. 22: Zusatz von 5 Moläquiv.  $\text{BrCCl}_3$  und 5 Moläquiv. 1,1-Diphenylethylen

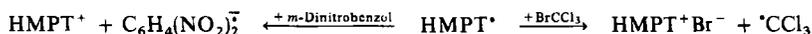
Vers. 23/24: Zusatz von 0.1 bzw. 0.001 Moläquiv. KI

Es fällt dabei auf, daß alle Inhibitoren eine starke Reaktionsverzögerung bewirken, aber nur einen geringen Einfluß auf die Ausbeute an Stickstoff oder Reduktionsprodukt  $\text{ArH}$  ausüben. Dies spricht dafür, daß die Abfangreaktionen nicht mit dem schnellen Kettenschritt 1, sondern mit dem langsamen Kettenschritt 2 konkurrieren.

<sup>29)</sup> N. B. Colthup, J. Opt. Soc. Am. 40, 397 (1950).

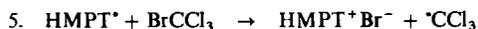
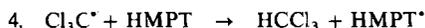
<sup>30)</sup> Fritz Feigel, Tüpfelanalyse, Organischer Teil, 4. Aufl., S. 219, Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1960.

<sup>31)</sup> S. Lit.<sup>30)</sup>, S. 213.



Insbesondere die geringe Ausbeute an Arylbromid bei Zusatz von  $\text{BrCCl}_3$  spricht hierfür. Es fällt weiterhin auf, daß in den inhibierten Versuchen 16–21 nach einer schnellen Reaktionsperiode von 1–10% Umsatz der restliche Stickstoff angenähert nach dem Zeitgesetz der ersten Ordnung freigesetzt wird. Die Vermutung, daß bei der höchsten Inhibitor-Konzentration (Vers. 18) die Kettenreaktion völlig unterbunden ist und nurmehr die Startreaktion und der 1. Kettenschritt abläuft, wird durch den noch stärker inhibierten Versuch 22 und dessen ungewöhnlichen Verlauf der Stickstoff-Zeitkurve widerlegt.

Die Inhibitorwirkung von  $\text{BrCCl}_3$  wird durch die oben aufgeführten Abfangversuche auch nicht völlig geklärt, da die  $\text{CCl}_3$ -Radikale das Solvens HMPT unter Bildung von Chloroform und Rückbildung von  $\text{HMPT}^*$  angreifen sollten. Die Isolierung von 14.5% Chloroform und 76.5%  $\text{BrCCl}_3$  aus einem dem Versuch 16 von Tab. 1 entsprechenden Kontrollversuch bestätigen dies. Worin liegt die Ursache der Inhibition? Wir nehmen an, daß die durch  $\text{BrCCl}_3$  neu ausgelöste Kette



zwar nicht zum völligen Verbrauch der  $\text{HMPT}^*$ -Radikale führt und damit auch die normale Reduktionskette nicht völlig inhibiert, aber dennoch die Stationärkonzentration dieser Radikale und damit die Geschwindigkeit des langsamsten Kettenschrittes 2 senkt. Die Stationärkonzentration an  $\text{HMPT}^*$ -Radikalen sollte deshalb sinken, weil sie als elektronenreiche Radikale sehr schnell mit  $\text{BrCCl}_3$  reagieren<sup>32)</sup>, wodurch sich die Geschwindigkeit der beiden Kettenschritte 4 und 5 einander annähern sollte. Ähnlich könnte die Situation bei den anderen Inhibitoren sein.

Auch Versuche zum Kettenstart bestätigen einen Kettenmechanismus. Wie aus Abb. 1 und Tab. 1 ersichtlich, führten bereits 0.001 Moläquiv. KI zu drastischer Beschleunigung der Reaktion. Aber selbst bei Zusatz von 0.1 Moläquiv. KI isolierte man kein *p*-Chloriodbenzol, das Produkt der Sandmeyer-Reaktion, sondern nur das Reduktionsprodukt Chlorbenzol. Diese Versuche bestätigen, daß es sich um eine sehr lange Radikalkette handelt und daß Kettenschritt 1 sehr schnell sein muß, da er sogar mit dem Iod-Übertragungsschritt der Sandmeyer-Reaktion konkurrieren kann.

Einen merkwürdigen Effekt übte der Zusatz von Tetraphenylethylen aus, das nach *Gaspar* und *Conlin*<sup>33)</sup> bei Cyclopropanierungen mit Diazoalkanen eine dem Redoxsystem  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$  ähnliche katalytische Wirkung entfaltet. Bei Zusatz von 1 Moläquiv. verringert sich die Halbwertszeit auf die Hälfte, und nach einer kurzen Induktionsperiode erfolgt die Stickstoffbildung ungefähr nach erster Ordnung. Mit nur 0.1 Moläquiv. Tetraphenylethylen stellt man andererseits wieder eine schwache Inhibition fest. Die Ausbeuten blieben in allen Fällen unverändert, und es konnte kein Verbrauch an Tetraphenylethylen festgestellt werden.

Auch die Beschleunigung der Reaktion des *p*-Methoxybenzoldiazoniumsalzes durch Zusatz von 0.1 Moläquiv. *p*-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluorborat ist für den Ketten-

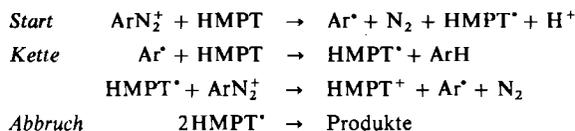
<sup>32)</sup> S. hierzu *K. U. Ingold* in *J. K. Kochi*, *Free Radicals*, Bd. 1, 1. Aufl., S. 84, Tab. 10, J. Wiley, Interscience, New York 1973.

<sup>33)</sup> *C. T. Ho*, *R. T. Conlin* und *P. P. Gaspar*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 8109 (1974).

mechanismus typisch und zeigt, daß das Diazoniumsalz am Kettenstart beteiligt ist<sup>5e)</sup>. Je elektrophiler es ist, umso rascher erfolgt die primäre Radikalbildung.

### Zum Kettenstart und Kettenabbruch

Obwohl durch die beschriebenen Versuche ein Radikalkettenmechanismus, der mit hoher Wahrscheinlichkeit aus den Kettenschritten 1–3 zusammengesetzt ist, nachgewiesen wurde, ist noch wenig über den Kettenstart und -abbruch bekannt. Versuche, dieses Problem durch eine exakte kinetische Analyse der Kettenreaktion, deren Ordnung ja von Start- und Abbruchreaktionen bestimmt wird, zu lösen, waren nicht erfolgreich oder eindeutig. So ist zwar die Radikalkette ein plausibler Vorschlag, da die HMPT-Radikale



wegen des bereits diskutierten Geschwindigkeitsverhältnisses der beiden Kettenschritte bevorzugt in die Abbruch-Reaktion eingehen sollten. Löst man die kinetische Gleichung unter Annahme einer langen Kette, so ergibt sich aber

$$\frac{d\text{N}_2}{dt} = k (\text{HMPT})^{1/2} (\text{ArN}_2^+)^{3/2}$$

Die gefundene Reaktionsordnung in der Zeit von ca. 2.5 spricht dafür, daß das Diazoniumsalz an der Startreaktion in noch höherer Ordnung beteiligt ist, also z. B. durch Bildung und Zerfall von Diazoanhydriden<sup>5c)</sup> als Generatoren der Startradikale. Eine Beteiligung des Diazoniumsalzes an der Kettenabbruchreaktion wird jedoch unwahrscheinlicher.

Falls Diazoanhydride als Initiatoren wirken, so sollte die Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz starker Säuren oder auch Acetanhydrid beeinflußt werden, da beide Agentien die zur Diazoanhydridbildung nötigen Diazotatanionen abfangen. Bei Zusatz von 3 Moläquiv. *p*-Toluolsulfonsäure zur Reduktion von *p*-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat in HMPT stellt man in der Tat eine Erhöhung der halben Umsatzzeit fest. Die Stickstoffentwicklung folgte im Versuch 29 ab etwa 20% Umsatz der 2. Ordnung. Einen ähnlichen, aber noch geringeren Einfluß hatte der Zusatz von 1 Moläquiv. Acetanhydrid (s. Vers. 31). Die 2. Reaktionsordnung in der Zeit war dabei von Anfang an bis ca. 80% Umsatz erfüllt. Da sowohl die Geschwindigkeit der über Diazoanhydride verlaufenden *Gomberg*-Reaktion<sup>34)</sup> als auch die der durch Diazoanhydridbildung gestarteten Diazoniumsalzreduktion durch Ether<sup>5c)</sup> viel stärker durch Säurezusatz beeinflußt wird, halten wir Diazoanhydride als Radikalgeneratoren bei der von uns untersuchten Reaktion für sehr unwahrscheinlich. Dies vor allem, da Zusatz von 1% Wasser (Vers. 32), das die Diazoanhydridbildung erleichtern sollte, ebenso wie Extremtrocknung des HMPT mit Molekularsieb keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit hatte.

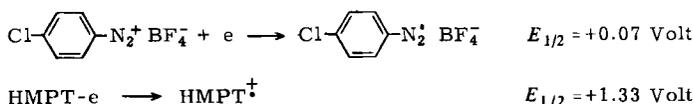
Nachdem die starke katalytische Wirkung von KI festgestellt worden war, lag es nahe, Spurenverunreinigungen<sup>34a)</sup> reduzierender Verbindungen in HMPT für die Startreaktion

<sup>34)</sup> C. Rüchardt und E. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2431.

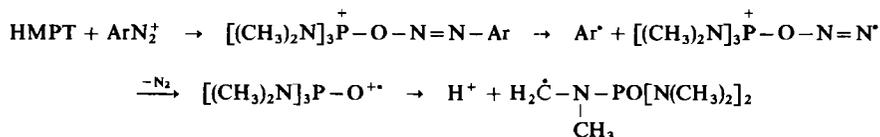
<sup>34a)</sup> S. hierzu G. Schill, E. Logemann und H. Fritz, *Chem. Ber.* 109, 497 (1976).

verantwortlich zu machen. Daher wurde das Solvens mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  behandelt und erneut sorgfältig getrocknet und mehrfach fraktioniert. Das Ergebnis der Messungen war jedoch mit dem in Versuch 1 beschriebenen identisch, so daß dieser Startmechanismus auszuschließen ist.

Es muß daher angenommen werden, daß das Diazoniumsalz direkt mit HMPT unter Radikalbildung reagiert. Eine direkte Elektronenübertragung kann jedoch durch die in Acetonitril gegen eine Ag/AgCl-Elektrode gemessenen Halbstufenpotentiale ausgeschlossen werden.



Wir vermuten deshalb, daß HMPT mit dem Diazoniumsalz wie mit anderen Elektrophilen<sup>35d)</sup> primär, eventuell nur in geringer Stationärkonzentration, einen 1:1-Komplex bildet, der dann in langsamer Folgereaktion direkt oder unter Beteiligung eines zweiten Moleküls Diazoniumsalz oder eines Anions homolytisch zerfällt. Die Fähigkeit von Diazoniumsalzen zur Komplexbildung mit anderen Nucleophilen als HMPT ist bekannt<sup>35a-e)</sup>.



### Versuche zur präparativen Anwendung der Reaktion

Für die präparative Durchführung der Reaktion ist die Isolierung der Diazoniumsalze als Tetrafluoroborate zwar nicht prohibitiv; Verfahren, die dies vermeiden, wären aber zu bevorzugen. Es wurden daher Entaminierungen aromatischer Amine durch in situ-Diazotierung mit Amylnitrit in HMPT, ähnlich wie von *Cadogan* für THF und DMF als Reduktionsmittel beschrieben<sup>5f)</sup>, versucht. Mit *m*-Bromanilin und *p*-Anisidin wurden dabei 60–70% Ausbeute erzielt. Zusatz von Kupferpulver hatte keinen Einfluß. Schlechtere Ausbeuten lieferten Versuche, die Reduktion durch Zusatz von HMPT zur wäßrigen acetat-gepufferten Diazoniumsalzlösung durchzuführen. Die bisher erreichte Ausbeute von 34% bei der Reduktion von *m*-Bromanilin regte nicht zu einer Optimierung an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel und Herrn Dipl.-Chem. H. Wegert für die polarographischen Messungen.

<sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> S. Koller und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **53**, 78 (1970). — <sup>35b)</sup> B. Gloor, B. L. Kaul und H. Zollinger, ebenda **55**, 1596 (1972). — <sup>35c)</sup> H. Werner, Dissertation, S. 101, Univ. Münster 1969. — <sup>35d)</sup> F. M. Slasinski, J. M. Tustin, F. J. Sweeney, A. M. Armstrong, Q. A. Ahmed und J. P. Lorand, *J. Org. Chem.* **41**, 2693 (1976).

## Experimenteller Teil

*Darstellung der Diazoniumsalze:* 0,20 mol Anilin oder subst. Anilin wurden in 105 g 50proz. Tetrafluorborwasserstoffsäure und 100 ml Wasser gelöst und in Suspension mit 18,0 g (0,26 mol)  $\text{NaNO}_2$  in 32 ml Wasser bei 0–5°C diazotiert. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde das Kristallisat abgenutscht und mit je 100 ml 5proz.  $\text{HBF}_4$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  sowie mit 50 ml peroxidfreiem Ether gewaschen. Die Salze wurden an der Luft und anschließend i. Vak. bei 1 Torr getrocknet, durch Umlösen gereinigt und in braunen Flaschen im Kühlschrank aufbewahrt. Ausb. und Reinheitskriterien finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Ausbeute und Reinheitskriterien der aromatischen Diazoniumsalze  $\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$

S	% Ausb.	umgelöst aus	Schmp. °C (Lit.)	% Farbstoff
H	79	Aceton	100–102 (104) <sup>36)</sup>	93
4-Cl	82	Methanol	128–128,5 (126) <sup>37)</sup>	95
4-NO <sub>2</sub>	97	Aceton	153–155 (156) <sup>38)</sup>	a)
4-CH <sub>3</sub> O	86	Ethanol	134–136 (139) <sup>39)</sup>	97

a) Die Farbstoffbildung verlief nicht quantitativ.

*Gehaltsbestimmung der Diazoniumsalze:* Ca. 200 mg auf  $\pm 0,1$  g gewogenes trockenes Diazoniumsalz wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 0,3 g (2 Moläquivv.)  $\beta$ -Naphthol in 50 ml  $\text{N NaOH}$  versetzt. Der rote Azofarbstoff wurde nach 0,5 h mit einer G4-Fritte abgesaugt, mit verd. Natronlauge sowie Wasser gewaschen und über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

*Hexamethylphosphorsäuretriamid:* Das Solvens wurde in einer fettfreien Umwälz-Destillationsapparatur über Molekularsieb 4 Å bei 1 Torr unter nachgereinigtem (BTS-Katalysator) Lampenstickstoff unter Rückfluß gekocht. Vor jedem Versuch wurde das Solvens direkt unter  $\text{N}_2$  in das Reaktionsgefäß destilliert.

Für einen Versuch wurde das Solvens vor dieser Reinigung mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  1,5 h bei 80°C gerührt, filtriert, destilliert, mit saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  behandelt und in einer Vigreux-Kolonnen sowie anschließend einer Drehbandkolonne fraktioniert. Die Mittelfraktion siedete innerhalb 0,5°C.

*Acetonitril* wurde 6–8 h unter Stickstoff über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und jeweils vor dem Versuch destilliert. Sdp. 80–81°C.

*Produktbestimmung:* Nach beendeter kinetischer Messung der Reaktion wurde zur Lösung Chlorbenzol, Brombenzol oder Toluol als innerer Standard für die GC zugewogen. Dann wurde in einem Scheidetrichter mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, einmal mit 30 ml und dreimal mit 10 ml Ether extrahiert. Die Etherauszüge wurden vereinigt, mit je 50 ml 2  $\text{N HCl}$  und 2  $\text{N NaOH}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und in einer Drehbandkolonne bis auf 4–6 ml eingengt. Die quantitative Analyse erfolgte gaschromatographisch in Perkin-Elmer Fraktometern F-20

<sup>36)</sup> A. Roe und J. R. Graham, J. Am. Chem. Soc. 74, 6297 (1952).

<sup>37)</sup> H. Suschitzky, J. Chem. Soc. 1953, 3043.

<sup>38)</sup> E. D. Bergmann, S. Berkovic und R. Ikan, J. Am. Chem. Soc. 78, 6037 (1956).

<sup>39)</sup> G. Schiemann, Z. Phys. Chem. Abt. A 156, 397 (1931).

mit FID und einem Autolab 6300 Digital Integrator auf 2 m SE 30 Säulen bei 80°C. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

*Kinetische Messungen:* Apparatur und volumetrische Durchführung der Messungen wurden bereits früher beschrieben<sup>27)</sup>; die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.

*Polarographische Messungen:* Die Polarogramme wurden mit einem Princeton Applied Research Electrochemistry-System-Model 170 im Dreielektrodenverfahren aufgenommen. Zur Messung von 0.01 mol/Liter HMPT in Acetonitril diente eine rotierende Pt-Scheibenelektrode (RDE) als Arbeitselektrode. Zur Messung von 0.001 mol/Liter 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat in Acetonitril wurde eine Hg-Tropfelektrode verwendet. Als Leitelektrolyt diente Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (0.3 M in Acetonitril). In beiden Fällen wurde eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode in einer 0.3 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphatlösung in Acetonitril als Bezugslektrode verwendet.

[438/76]