

Notizen

Die Erzeugung von Nitrosylsalzen in wasserfreien organischen Medien

Robert Weiß* und Klaus-Georg Wagner

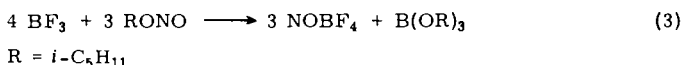
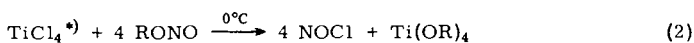
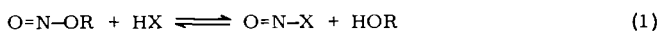
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 28. Juli 1983

Generation of Nitrosyl Salts in Dry Organic Media

Trimethylsilyl halides $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ (**2a-c**, X = Cl, Br, I) are sufficiently electrophilic to cleave, in an equilibrium reaction, alkyl nitrites $\text{O}=\text{NOR}$ (**1a, b**, R = *i*-C₅H₁₁, C₂H₅) with formation of $\text{O}=\text{NX}$ (**3a-c**) and $(\text{CH}_3)_3\text{SiOR}$ (**4a, b**). This reaction serves as a convenient in-situ-method to generate nitrosyl compounds NOX in chlorinated hydrocarbons as inert organic media.

Es gibt eine Vielzahl von Methoden zur Synthese von Nitrosylsalzen, insbesondere von Nitrosylhalogeniden, ausgehend von anorganischen Edukten und Medien¹⁾. Ist man daran interessiert, derartige Salze in wasserfreien nicht-nucleophilen organischen Solventien zu erzeugen, so kommt im wesentlichen nur die Spaltung eines Salpetrigsäureesters durch eine geeignete Säure in Betracht (1).

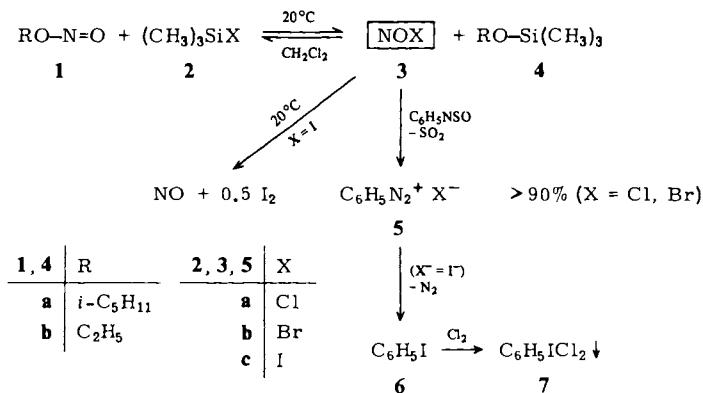


In neuerer Zeit wurden dabei anstelle von Protonensäuren Lewis-Säuren verwendet, die aufgrund ihrer hohen Affinität zum Sauerstoff Salpetrigsäureester rasch und quantitativ spalten. Einige typische Fälle^{2,3)} sind in (2) und (3) zusammengestellt.

Gemeinsam ist allen diesen Methoden die Notwendigkeit einer starken Protonen- bzw. Lewis-Säure. Sie eignen sich deshalb nicht als in-situ-Verfahren in Verbindung mit säurelabilen oder stark basischen organischen Substraten.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung einer neuen Diazotierungstechnik⁴⁾ stellte sich uns das Problem, Nitrosylsalze im inerten organischen Medium unter Ausschluß sowohl von Nucleophilen als auch starker Elektrophile zu erzeugen. Dies gelang durch die in Schema 1 formulierte Spaltung von Salpetrigsäureestern **1a, b** unter milden Bedingungen durch die nur schwach elektrophilen Trimethylsilylhalogenide **2a-c**.

*) Ähnlich einsetzbar sind SiCl_4 , TiBr_4 , TaCl_5 , MoCl_5 u. a. m.

Schema 1: Spaltung der Salpetrigsäureester **1a, b** durch die Trimethylsilylhalogenide **2a–c**

Für den Fall $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ stellt sich das Gleichgewicht zwischen den Komponenten **1–4** bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten ein. Sowohl ausgehend von reinem **1a** und **2a** als auch von **3a** und **4a** erhält man dieselbe Gleichgewichtsmischung mit ca. 45% **3a** (¹H-NMR-Analyse). Durch Zugabe von C₆H₅NSO wird das Gleichgewicht durch eine nachgeschaltete Diazotierungsreaktion⁵⁾ zu **5a** völlig rechts verschoben. **5a** fällt dabei in reiner Form in Ausbeuten von über 90% direkt aus. In ähnlich hohen Ausbeuten erhält man ausgehend von **2b** auch das Diazoniumsalz **5b**. NOCl und NOBr können auch in Reinsubstanz durch gemeinsames Erhitzen der Ausgangskomponenten **1a** und **2a** bzw. **2b** in Ausbeuten von 90–95% erhalten werden. Dabei werden diese flüchtigen Halogenide mit einem schwachen Stickstoff-Strom aus dem Gleichgewicht entfernt und in einer nachgeschalteten Kühlfalle aufgefangen.

Das extrem labile NOI konnte bislang nur in einer Edelgasmatrix bei 9 K aus NO und Iod erzeugt und nachfolgend spektroskopisch untersucht werden⁶⁾. Bei höheren Temperaturen zerfällt diese Verbindung wieder in NO und I₂. Diese Zerfallsreaktion wird auch bei der in-situ-Erzeugung von NOI aus **1a** und **2c** in Dichlormethan bei Raumtemperatur beobachtet. Führt man die gleiche Umsetzung jedoch bei -40°C in Gegenwart eines Moläquivalentes C₆H₅NSO durch, so erhält man in 28% Ausbeute Iodbenzol (**6**), isolierbar als C₆H₅ICl₂-Derivat **7**. Es zeigt sich somit, daß unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen ein Teil des gebildeten NOI durch eine Diazotierungsreaktion dem konkurrierenden Redoxzerfall entgeht. Um sicherzustellen, daß sich die Verbindung **6** nicht etwa durch Reaktion der Zerfallsprodukte von NOI mit C₆H₅NSO bildet, wurde eine äquimolare Mischung aus C₆H₅NSO und Iod unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit NO behandelt. Die Verbindungen **6** bzw. **7** waren jedoch im Produktgemisch nicht nachweisbar.

Die Siloxane **4a, b** sind unter den Reaktionsbedingungen der Diazotierung inert; mit ihrer Hilfe kann das Fortschreiten der Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Bei den Diazotierungsreaktionen entfallen Anwendung und Dosierung der schwer zu handhabenden freien Nitrosylverbindungen. Falls gewünscht, können diese jedoch durch Destillation (s. o.) in einfachen Schutzgasapparaturen in beliebigen Mengen rein hergestellt und leicht zu anderen Nitrosylsalzen umgesetzt werden, wobei der günstige Preis und die bequeme Handhabbarkeit der Ausgangsmaterialien besticht.

Das hier vorgestellte Verfahren zur in-situ-Erzeugung von Nitrosylverbindungen dürfte im Prinzip durch Variation von **2** weiter ausbaufähig sein. (CH₃)₃SiCN reagiert zwar nicht mit **1a**, jedoch konnten wir z. B. NO⁺ CF₃SO₃⁻ aus **1a** und (CH₃)₃SiOSO₂CF₃ herstellen.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch Beihilfen des *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Reinststickstoff durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman Accu Lab A 1 und A 3, Infrarot-Gitterspektrophotometer. – NMR-Spektren: Jeol C 60-H (TMS als innerer Standard).

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) oder nach üblichen Standardmethoden.

Umsetzung von 1a mit 2a: 117 mg (1.0 mmol) **1a** werden bei Raumtemp. unter Stickstoff in 3 ml absol. CH_2Cl_2 vorgelegt und mit einer Lösung von 109 mg (1.0 mmol) **2a** in 2 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Die Lösung färbt sich gelbbraun. Nach 30 min wird ^1H -NMR-spektroskopisch folgende Produktverteilung festgestellt (Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Produktverteilung bei der Umsetzung von **1a** mit **2a**

Verbindung	δ -Werte in ppm	%-Anteil (Integr.)
1a	0.97 (d, 6H), 1.66 (mc, 3H), 4.70 (t, 2H)	} 55
2a	0.44 (s, 9H)	
4a	0.03 (s, 9H), 0.87 (d, 6H), 1.43 (mc, 3H), 3.55 (t, 2H)	45

Demzufolge sind entsprechend der Gleichgewichtskonzentration von **4a** 45% **3a** entstanden. Der Einsatz von **1b** führt ebenfalls zu 45% **3a** im Gleichgewicht.

In-situ-Verfahren zur Herstellung von Benzoldiazonium-chlorid (5a): Zu einer Lösung von 117 mg (1.0 mmol) **1a** bzw. 75 mg (1.0 mmol) **1b** und 109 mg (1.0 mmol) **2a** in 10 ml absol. CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren bei Raumtemp. unter Stickstoff 139 mg (1.0 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}$ in 5 ml des gleichen Lösungsmittels. Ein heller Niederschlag beginnt sich unter leichter Gasentwicklung abzuscheiden. Nach 1 h wird die Fällung durch Zugabe von 40 ml absol. Diethylether vervollständigt, unter Stickstoff abfiltriert und vorsichtig i. Ölpumpenvak. getrocknet. – Farbloses Kristallpulver, Ausb. 135 mg (96%). – IR (KBr-Verreibung): $\nu_{\text{N}_2^+}$ 2285 cm^{-1} ; identisch mit Produkt nach Lit.⁷⁾.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}_2$ (140.6) Ber. C 51.27 H 3.59 N 19.93 Gef. C 51.23 H 3.60 N 19.85

Herstellung von **3a** und **3b** und Halogen-Austauschreaktionen

a) *Nitrosylchlorid (3a):* Man erwärmt eine äquimolare Mischung aus **1a** und **2a** auf 30–40°C. Das sich bildende gelbbraune **3a** wird im schwachen Stickstoff-Strom über einen Rückflußkühler und eine 0°C-Kühlfalle in eine auf –78°C gebrachte Kühlfalle einkondensiert, wo es sich als Feststoff abscheidet. Bei Raumtemp. gelbbraunes Gas; Schmp. –62°C, Sdp. –6°C, Ausb. 95%.

b) *Nitrosyl-hexachloroantimonat:* Nach a) hergestelltes **3a** wird nicht auskondensiert, sondern bei 0–10°C in eine Lösung von Antimon(V)-chlorid in absol. CH_2Cl_2 eingeleitet; NOSbCl_6 fällt sofort als hellgelbes Pulver aus. Das Produkt wird unter Stickstoff abfiltriert, mit absol. CH_2Cl_2

gewaschen und schließlich bei 25°C i. Ölpumpenvak. getrocknet. Hellgelbes, stark hygroskopisches Pulver, Ausb. 96%, bez. auf eingesetztes SbCl_5 , Schmp. 180°C.

Cl_6NOSb (364.5) Ber. N 3.84 Gef. N 3.81

c) *Nitrosyl-trifluormethansulfonat*: Nach a) hergestelltes **3a** wird bei 0–10°C in eine kräftig gerührte Suspension von Trifluormethansulfonsäure in absol. CCl_4 eingeleitet. Sofort fällt unter HCl -Entwicklung ein farbloser Niederschlag aus. **3a** wird solange eingeleitet, bis sich die Suspension bräunlich verfärbt, und schließlich werden alle flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand wird i. Vak. bei 25°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Farbloses, stark hygroskopisches Kristallpulver, Ausb. 96%, bez. auf eingesetztes $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

$\text{CF}_3\text{NO}_4\text{S}$ (179.1) Ber. C 6.71 H 7.82 Gef. C 6.68 H 7.85

d) *Nitrosylbromid (3b)*: Man vereinigt äquimolare Mengen **1a** und **2b** in absol. CH_2Cl_2 oder CCl_4 bei 0°C und läßt auf Raumtemp. kommen. Das entstandene **3b** färbt die Lösung dunkelbraun; sie kann direkt für Diazotierungsreaktionen eingesetzt werden, ist jedoch nicht lagerfähig. Die destillative Abtrennung von reinem **3b** ist möglich, gelingt jedoch wegen der thermischen Labilität des Produktes nicht quantitativ.

Indirekter Nachweis von 3c über 7⁸⁾: Bei –40°C werden 117 mg (1.0 mmol) **1a** unter Stickstoff in 10 ml absol. CCl_4 gelöst, 200 mg (1.0 mmol) **2c** zugegeben und unter Rühren 139 mg (1.0 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}$ in 5 ml absol. CCl_4 schnell zugetropft. Die Lösung färbt sich sofort tief-schwarz, eine heftige Gasentwicklung setzt ein, und nach Zugabe von 30 ml absol. Diethylether fällt ein schwarzer öliger Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert, durch 2 ml absol. CHCl_3 ersetzt und das Produkt **6** mit Chlorgas als Dichlorid **7** ausgefällt. Der Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Gelbes Kristallpulver, Ausb. 78 mg (28%); Schmp. 117°C (Zers.). – IR (KBr-Verreibung) entspricht nach Lit.⁸⁾ hergestellter Vergleichs-substanz.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{I}$ (274.9) Ber. C 26.21 H 1.83 Gef. C 26.18 H 1.89

¹⁾ L.J. Beckham, W. A. Fessler und M. A. Kise, Chem. Rev. **48**, 319 (1951).

²⁾ M. P. Doyle, R. J. Bosch und P. G. Seites, J. Org. Chem. **43**, 4120 (1978).

³⁾ M. P. Doyle und W. J. Bryker, J. Org. Chem. **44**, 1572 (1979).

⁴⁾ R. Weiß, K.-G. Wagner und M. Hertel, Chem. Ber. **117**, 1965 (1984), vorstehend.

⁵⁾ Vgl. K. Bott, Angew. Chem. **77**, 132 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 148 (1965).

⁶⁾ M. Feuerhahn und R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 68 (1977), sowie H. Hippler, K. Luther, H. Teitelbaum und J. Troe, Int. J. Chem. Kinet. **9**, 917 (1977), und M. Feuerhahn, W. Hilbig und R. Minkwitz, Spectrochim. Acta, Part A **34**, 1065 (1978).

⁷⁾ A. Hantzsch und E. Jochem, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3338 (1901).

⁸⁾ C. Willgerodt, J. Prakt. Chem. [2] **33**, 155 (1886).