

Versuche, die Verbindung mit Chromtrioxyd in Eisessig abzubauen, verliefen negativ; das Ausgangsmaterial wurde fast quantitativ wieder zurückerhalten.

In analoger Weise stellten wir das entsprechende p-Nitrobenzoylderivat dar. Es ist aus einem Aceton-Petroläthergemisch leicht kristallisierbar, Smp. 148°.

$C_{24}H_{22}O_{10}N_2$ (498,20) Ber. C 57,83 H 4,41% Gef. C 57,77 H 4,39%

Zusammenfassung.

Aus Verbenalol, Tetrahydro-verbenalol und Desoxy-verbanol wurde durch Oxydation mittels $KMnO_4$ Methylbernsteinsäure erhalten. Der Abbau des Tetracetyl-verbenalins durch Ozon führte zu β -Methylglutarsäure (daneben Oxalsäure und Methylbernsteinsäure). Aus Desoxy-verbanol liess sich ein Mono-p-toluolsulfonsäureester herstellen; Norverbanol wurde in ein Dibenzoyl- und in ein Di-p-nitrobenzoylderivat übergeführt. Die Oxydation des Tetracetyl-verbenalins mittels Benzopersäure ergab ein Epoxy-Derivat. (C)– CH_3 -Bestimmungen bewiesen, dass Verbenalol und Tetrahydroverbenalin nur eine an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe enthalten, Desoxy-verbanol dagegen zwei.

Diese Versuchsergebnisse, zusammen mit den früher erhaltenen, erlauben die Aufstellung einer Konstitutionsformel für Verbenalin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

99. Reaktionen mit ^{15}N .

XII. Mechanismus der Phenylazidbildung bei der Diazoreaktion

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(12. III. 54.)

1. Kürzlich haben wir mit Hilfe von ^{15}N gezeigt, dass aus Phenyl-diazoniumperbromid und Ammoniak ein Phenylazid mit definierter Anordnung der Stickstoffatome entsteht¹⁾. Damit war zugleich der Beweis für die lineare Struktur der Azidgruppe und die Zuverlässigkeit der benutzten Abbaumethoden gegeben. Die Feststellungen jener Arbeit bilden eine sichere Grundlage für die Deutung der Vorgänge bei der Entstehung des Phenylazids durch die „Diazoreaktion“, der wir uns jetzt zuwenden. Sie wurde erstmals von *Noelting & Michel* beschrieben²⁾ und gehört in die Klasse der nach *Griess* und *Sandmeyer* benannten Umsetzungen. Überraschenderweise hat sich ergeben, dass diese Diazoreaktion verwickelter verläuft, als man auf Grund der klassischen, ohne Isotope durchgeführten Versuche vermutet hätte.

¹⁾ *K. Clusius & H. Hürzeler*, *Helv.* **37**, 383 (1954).

²⁾ *E. Noelting & O. Michel*, *B.* **26**, 86 (1893).

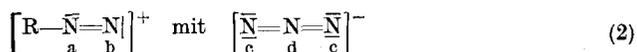
Formal besteht der erste Schritt einer *Griess-Sandmeyer*-Reaktion in der Vereinigung eines Diazoniumkations mit einem Anion X^- . Der Diazostickstoff wird im zweiten Schritt unter Auffüllung seiner Oktettlücke in molekularer Form abgespalten und an seine Stelle wird der Rest X eingefügt:



Bei gewissen Anionen, zu denen J^- und auch das Azidion N_3^- gehören, erfolgt die Eliminierung des Stickstoffs sehr glatt. In anderen Fällen ist die Verwendung von Kupferverbindungen oder Kupferpulver notwendig, um zum Ziele zu kommen. Die Wirksamkeit dieser Katalysatoren wird mit der Bildung von Komplexsalzen in Zusammenhang gebracht; doch ist der wahre Verlauf der Reaktion in vieler Hinsicht noch rätselhaft¹⁾.

2. Beim Azidion N_3^- liegt insofern eine einzigartige Situation vor, als es ausschliesslich aus den Atomen desselben Elements – Stickstoff – besteht wie die Diazogruppe selbst. Daher ergibt sich eine einfache Frage: Entweicht hier in Analogie zu den anderen *Griess-Sandmeyer*-Reaktionen der Diazostickstoff elementar, und wird der Stickstoff des Azidions quantitativ im Phenylazid wiedergefunden? Oder findet eine andere, nach unseren jetzigen Anschauungen nicht ohne weiteres vorauszusehende Verteilung der N-Atome statt? Dies lässt sich durch Markierung mit schwerem Stickstoff entscheiden.

Beim Umsatz von



handelt es sich um das Zusammenwirken von 5 Stickstoffatomen. Wegen des symmetrischen Baus des Azidions ist eine Unterscheidung der beiden äusseren N-Atome ausgeschlossen²⁾. Damit reduziert sich die Markierungsmöglichkeit auf die 4 angedeuteten Fälle. Treten bei einem Isotopenproblem n funktionell verschiedene Atome eines Elements auf, so genügen zu seiner Charakterisierung $(n - 1)$ Markierungen, da dadurch die n -te Möglichkeit mit festgelegt ist. In unserem Falle reichen also 3 Markierungen aus, für die wir die Atome a , b und c gewählt haben.

In analytischer Hinsicht muss eine umfassende Bilanz der Gesamtreaktion angestrebt werden. Wir haben daher den beim Zusammengeben der Diazoniumsalz- mit der Azidlösung entwickelten Stickstoff und das gebildete Phenylazid durch eindeutigen Abbau auf die isotope Verteilung des ^{15}N hin sorgfältig untersucht.

¹⁾ Siehe z.B. das Sammelreferat von *W. A. Cowdrey & D. S. Davies*, *Quarterly Reviews* **1952**, 358.

²⁾ *K. Chusius & H. Hürzeler*, *Helv.* **36**, 1327 (1953).

Experimentelles.

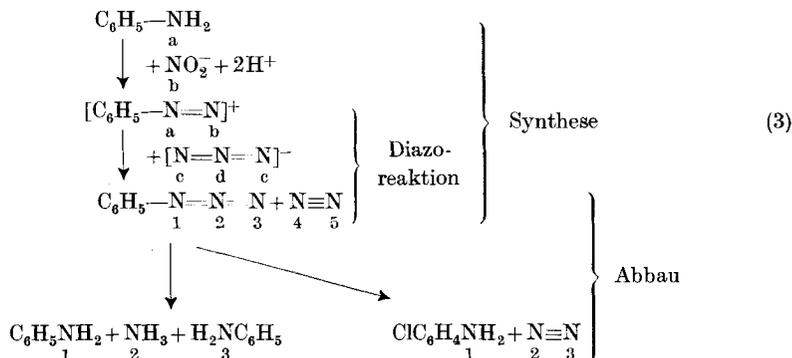
Es wurden 3 Versuche durchgeführt. Im Versuch 1 wurde das Atom a (Anilin mit 2,23% ^{15}N), im Versuch 2 das Atom b (Nitrit mit 2,57% ^{15}N) und im Versuch 3 die Stellung c markiert (Azid, das endständig 1,47% ^{15}N enthielt, während das mittelständige Atom d normalen Stickstoff mit 0,37% ^{15}N aufwies). Die sonstigen Chemikalien mit normalem ^{15}N -Gehalt (0,37%) waren durch Destillation und Kristallisation besonders gereinigt worden.

Die Lösungen des Diazoniumsalzes und des Azids kamen getrennt in die beiden Schenkel eines Zweikammerkolbens, in denen sie in üblicher Weise im Vakuum mehrfach ausgefroren und vollständig entgast wurden, ehe man sie eiskalt zusammengoss. Das Phenylazid wurde ausgeäthert und so wie kürzlich beschrieben mit Salzsäure zu p-Chloranilin, bzw. über Diazoaminobenzol zu Anilin und Ammoniak abgebaut. Mengen von etwa 8 mMol Ausgangsmaterial wurden verarbeitet.

Die Isotopen-Analysen wurden nach der bandenspektroskopischen Mikromethode vorgenommen.

Ergebnisse und Diskussion.

1. Synthese und Abbau des Phenylazids werden durch das folgende Schema (3) veranschaulicht. In ihm werden die „Ausgangs“-atome (a, b, c, d, e) unterschieden von den „End“-atomen (1, 2, 3, 4, 5) der Diazo-reaktion. Diese Unterscheidung ermöglicht es, die experimentellen Ergebnisse hypothese-frei zu beschreiben. So bleibt insbesondere die Zuordnung eines herausgegriffenen Atoms der Ausgangsstoffe zu einem bestimmten Platz in den Endprodukten zunächst offen:



2. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse werden noch folgende Bemerkungen nützlich sein. Wir kennen

1. den ^{15}N -Gehalt in den Ausgangsprodukten Anilin, Nitrit, Azid und die ^{15}N -Verteilung auf die einzelnen Atome a, b, c, d, e. Die eindeutige Stellung der Atome a und b im Diazoniumsalz wurde schon früher bewiesen¹⁾.

2. den ^{15}N -Gehalt in den Endprodukten Stickstoff und Phenylazid. Dabei sei daran erinnert, dass durch Abbau des Phenylazids der ^{15}N -Gehalt der Atome 1 und 2 einzeln, ferner der Durchschnittswert von (1 + 3) und von (2 + 3) zusammen ermittelt wird, womit auch 3

¹⁾ K. Clusius & M. Hoch, Helv. **33**, 2122 (1950).

gegeben ist. Dagegen kann offensichtlich im elementaren Stickstoff nur der Durchschnittswert (4 + 5) bestimmt werden. Die ¹⁵N-Verteilung auf die Atome 1, 2, 3, 4 und 5 liegt damit fest.

3. Wegen der Massenerhaltung gilt für den ¹⁵N-Gehalt

$$\sum_{a, b, c, d, e} \% \text{ } ^{15}\text{N} = \sum_{1, 2, 3, 4, 5} \% \text{ } ^{15}\text{N} \quad (4)$$

Die Prüfung dieser Beziehung ist unbedingt notwendig und nicht etwa trivial. Denn sie wird im allgemeinen nur dann erfüllt sein, wenn keine Nebenreaktionen den Isotopengehalt eines der Reaktionsprodukte verfälschen. Eine solche Störung könnte in unserem Falle z. B. der Stickstoff durch eine teilweise Zersetzung des Diazoniumsalzes zu Phenol erleiden, was glücklicherweise nicht eintritt. Andernfalls würde die Beurteilung der Resultate erheblich erschwert werden.

3. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 für die drei Markierungsmöglichkeiten unter „% ¹⁵N gefunden“ angegeben. Ferner zeigt die Prüfung der Beziehung 4 in den letzten beiden Zeilen, dass die Forderung der Massenerhaltung ausreichend erfüllt ist, womit das Fehlen störender Nebenreaktionen bewiesen ist. Trotzdem ist das Bild der Analysenzahlen zunächst reichlich unübersichtlich.

Tabelle 1.

¹⁵N-Analysen bei der Reaktion
 von $[\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{a}}{\text{N}}=\underset{\text{b}}{\text{N}}]^{+}$ mit $[\text{N}=\underset{\text{c}}{\text{N}}=\underset{\text{d}}{\text{N}}]^{-}$
 zu $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{1}{\text{N}}=\underset{2}{\text{N}}=\underset{3}{\text{N}}$ und $\text{N}\equiv\underset{4}{\text{N}}\underset{5}{\text{N}}$

N-Atom	Versuch 1: a markiert [C ₆ H ₅ - ¹⁵ N=N] ⁺		Versuch 2: b markiert [C ₆ H ₅ ·N= ¹⁵ N] ⁺		Versuch 3: c markiert [¹⁵ N=N= ¹⁵ N] ⁻	
	% ¹⁵ N gef.	ber. nach Schema 5	% ¹⁵ N gef.	ber. nach Schema 5	% ¹⁵ N gef.	ber. nach Schema 5
1	2,23	2,23	0,37	0,37	0,38	0,37
(2 + 3)	0,36	0,37	1,28	1,31	0,91	0,92
(1 + 3)	—*)	1,30	0,37	0,37	0,85	0,84
2	—*)	0,37	2,23	2,25	0,51	0,54
(4 + 5)	0,35	0,37	0,56	0,54	0,91	0,92
\sum ¹⁵ N gef. 1 bis 5	3,66		4,09		4,02	
\sum ¹⁵ N eingef. a bis d	3,71 (= 2,23 + 4·0,37)		4,05 (= 2,57 + 4·0,37)		4,05 (= 2·1,47 + 3·0,37)	

*) Diese Analysen wurden als überflüssig unterlassen, nachdem die anderen Werte eindeutig zeigten, dass das Atom (1) quantitativ den schweren Stickstoff enthält, während (2 + 3), bzw. (4 + 5) den ¹⁵N-Gehalt des normalen Stickstoffs haben.

Als erstes Ergebnis fällt auf, dass die Reaktion keineswegs den erwarteten „klassischen Verlauf“ einschlägt, denn dann müsste der ¹⁵N-Gehalt des gasförmig abgespaltenen Stickstoffs (4 + 5) identisch mit der Zusammensetzung der eingeführten Atome (a + b) sein. Die folgende Tab. 2 enthält die betreffenden Wertepaare für die drei Ver-

suche. Man sieht, dass von einer Übereinstimmung nicht die Rede sein kann.

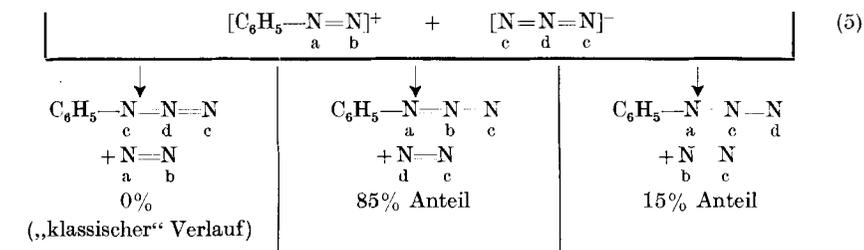
Tabelle 2.

Vergleich des ^{15}N -Gehalts des Diazoniumstickstoffs (a+b) mit dem des abgespaltenen Stickstoffs (4+5).

	Versuch 1 (a markiert)	Versuch 2 (b markiert)	Versuch 3 (a und b unmarkiert)
(a+b)% ^{15}N eingeführt	1,30 $\left(= \frac{2,23+0,37}{2} \right)$	1,47 $\left(= \frac{0,37+2,57}{2} \right)$	0,37 $\left(= \frac{0,37+0,37}{2} \right)$
(4+5)% ^{15}N gefunden	0,35	0,56	0,91

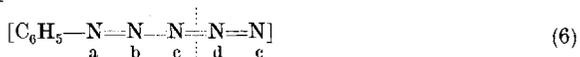
Dagegen zeigt sich in Tab. 1, dass das ringständige N-Atom a bei allen Versuchen als Atom 1 wiedergefunden und überhaupt nicht bei der Diazoreaktion als Stickstoffgas eliminiert wird. Auch das Atom b des Diazoniumstickstoffs gelangt weitgehend, aber nicht vollständig an die Stelle des Atoms 2 im Phenylazid. Dies ist besonders deutlich beim 2. Versuch, der für Atom 2 einen ^{15}N -Gehalt von 2,23% liefert, während b mit 2,57% eingeführt wurde.

4. Diese Beobachtung weist entschieden auf einen gemischten Mechanismus hin, für den man folgendes Schema aufstellen kann:



Danach gibt es die „klassische“ *Griess-Sandmeyer*-Reaktion bei der Phenylazidbildung nicht; ihre Beteiligung ist jedenfalls geringer als etwa 2%, d. h. die Fehlergrenze unserer Versuche.

Der Hauptanteil der Reaktion kann formal zu 85% durch die Bildung eines Anlagerungsproduktes



erklärt werden, das als ein instabiles Pentazenderivat in der angedeuteten Weise zerfällt¹⁾. Ein geringerer Anteil (15%) geht über einen Zwischenkörper



¹⁾ In Analogie zur Azidreaktion des Nitrosylions haben *F. Seel & J. Nogradi* (Z. anorg. Ch. **264**, 312 (1951)) die Möglichkeit einer solchen Reaktionsweise des Diazoniumions angedeutet.

elektromotorisch wirksamen, reversiblen Potentialbildung im Gleichgewicht mit Stickstoff befähigt ist.

6. Man wird erwarten, dass die prozentuale Verteilung auf die im Schema 5 diskutierten Reaktionswege eine Funktion der Temperatur, vielleicht auch der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und etwaiger Zusätze ist. Ausserdem ist wohl sicher mit einem starken Einfluss von Substituenten am Benzolring auf den Reaktionsverlauf zu rechnen, was zur Zeit von uns nachgeprüft wird.

7. Es dürfte auch nicht überflüssig sein, den Substitutionsverlauf der Diazoreaktion bei anderen, stickstoffhaltigen Anionen wie CN^- , OCN^- , NO_2^- und dergleichen nachzuprüfen, wenn auch bei diesen ein Stickstoffaustausch auf den ersten Blick recht unwahrscheinlich anmutet.

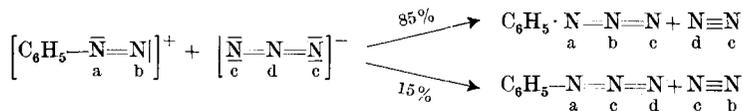
Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu vielem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die Prüfung des Mechanismus der Phenylazidbildung aus Diazoniumion und Azidion mit Hilfe von ^{15}N hatte folgendes Ergebnis:

1. Die „klassische“ Diazoreaktion, bei der das Azidion an den Phenylrest tritt, während der Diazostickstoff gasförmig entweicht, tritt überhaupt nicht ein.

2. Statt dessen findet ein gemischter Mechanismus statt, indem bei 0° zwei Reaktionswege eingeschlagen werden:



Formal lässt sich dieses Verhalten durch die Bildung von Pentazenzwischenprodukten beschreiben.

3. Es ist vorauszusehen, dass das Verteilungsverhältnis auf verschiedene Reaktionswege durch Temperatur, Konzentration und etwaige Substituenten am Benzolring beeinflusst werden wird.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.