

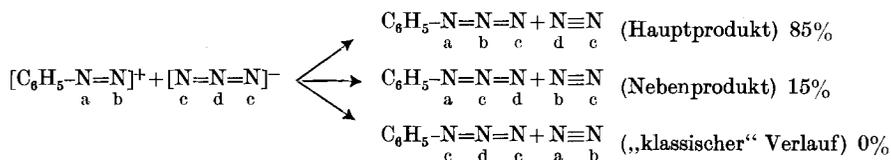
176. Reaktionen mit ^{15}N .

XXIII. Bildungsmechanismus der Arylazide durch die Diazoreaktion¹⁾

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

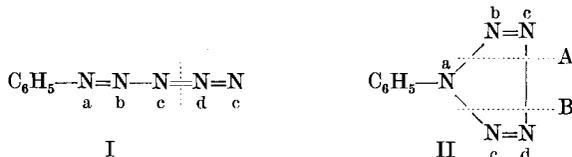
(20. VI. 56.)

1. Vor 2 Jahren haben wir gezeigt, dass die Bildung von Phenylazid aus Diazoniumsalz und Azid-Ion ganz anders verläuft, als man auf Grund von Analogieschlüssen erwartet hätte²⁾. Durch Markierung mit ^{15}N wurde nämlich bewiesen, dass es sich um eine gegabelte Reaktion³⁾ handelt und dass folgende Verteilung auf die Reaktionswege zu einem Gemisch isotopisomerer Phenylazide führt:



Die in der letzten Zeile angegebene Gruppierung der N-Atome entspricht dem klassischen Verlauf der Diazoreaktion nach *Griess & Sandmeyer*. Dabei wird der Diazostickstoff eliminiert und das Anion setzt sich an seine Stelle. Diese Reaktion tritt aber im vorliegenden Falle überhaupt nicht ein.

Statt dessen entsteht vornehmlich ein Produkt, das offenbar mit dem Auftreten eines labilen, linearen Pentazenderivates I verknüpft ist, aus dem es durch Abspaltung von Stickstoff an der gestrichelten Stelle hervorgeht. Unsere neuen Versuche haben nichts beigebracht, was dieser Auffassung widerspricht. Wir behalten daher der Kürze halber den Ausdruck „Hauptprodukt“ für das so gebildete Isomere bei.



¹⁾ XXII: Chem. Ber. **89**, 681 (1956).

²⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, Helv. **37**, 798 (1954).

³⁾ Gegabelte Reaktionen s. K. Clusius, Z. Elektrochem. **58**, 586 (1954).

Die Nebenreaktion liefert die Anordnung $R-\overset{\text{a}}{\text{N}}=\overset{\text{c}}{\text{N}}=\overset{\text{d}}{\text{N}}$. Wir hatten diesen Vorgang so gedeutet, dass das Azid-Ion mit dem N-Atom a des Diazonium-Ions und nicht mit dem N-Atom b reagiert, worauf die endständigen N-Atome b c als elementarer Stickstoff abgespalten werden. Die alleinige Bildung eines ringförmigen Pentazenderivates II als Zwischenkörper musste ausgeschlossen werden, weil aus Symmetriegründen die Spaltung nach A ebenso wahrscheinlich wie nach B vor sich geht. Das Hauptprodukt müsste dann ebenso häufig wie das Nebenprodukt auftreten, was eben nicht der Fall ist.

2. Die vorliegende Arbeit setzt nun diese Untersuchung fort und erledigt einen Teil des damals aufgestellten Arbeitsprogramms. Nach diesem war „wohl sicher mit einem starken Einfluss von Substituenten am Benzolring auf den Reaktionsverlauf zu rechnen“. Diese Erwartung hat sich in vollem Umfang bestätigt.

Bei den neuen Versuchen wurde nur das N-Atom b mit ^{15}N markiert. Bei dieser Markierung kann man den bei der Diazoreaktion abgespaltenen Stickstoff (b + c), der durch die Nebenreaktion entsteht, nicht vom eigentlichen Diazostickstoff (a + b) unterscheiden, wie er beim eventuellen Ablauf der klassischen Reaktion auftreten würde. Wir haben jedoch gute Gründe für die Annahme, dass die klassische Reaktion immer fehlt. Es ist nämlich eine Erfahrungstatsache, dass die Abspaltung des Diazostickstoffs durch die Anwesenheit stark elektrophiler Gruppen, wie NO_2 , ausserordentlich erleichtert wird. In noch nicht veröffentlichten Versuchen konnten wir uns aber davon überzeugen, dass das p-Nitrophenyldiazoniumsalz und das diazotierte 2,4-Dinitranilin mit dem Azid-Ion spielend leicht reagieren, wobei jedoch der eliminierte Stickstoff kein Diazostickstoff ist. Wenn nun bei diesen Nitro-arylderivaten die klassische Reaktion fehlt, so ist es recht unwahrscheinlich, dass sie bei konstitutionell weniger begünstigten Verbindungen doch vor sich gehen sollte.

Wir halten uns daher für berechtigt, unsere Beobachtungen in folgender Weise zu verallgemeinern: Bei der Arylazidbildung aus Azid-Ion und Aryldiazoniumsalz wird der „klassische“ Reaktionsweg, bei dem der Diazostickstoff abgespalten wird, niemals eingeschlagen. An seiner Stelle treten zwei andere Reaktionswege auf, zu deren eindeutigen Charakterisierung die Markierung des N-Atoms b mit schwerem Stickstoff genügt.

Experimenteller Teil.

1. Um den entweichenden Stickstoff zu erfassen, wurde die Diazoreaktion in der Anordnung Fig. 1 durchgeführt. Die Lösung des Diazoniumsalzes befand sich im Kolben A, die Azidlösung in B. Beide Lösungen wurden durch wiederholtes Ausfrieren mit flüssiger Luft und Auftauen unter ständigem Pumpen entgast, bevor die Azidlösung durch Drehen

des Schliffes S eingetropft wurde. Der entwickelte Stickstoff wurde bei -180° in der Glaswollefalle F getrocknet und in der Pipette P_N gesammelt.

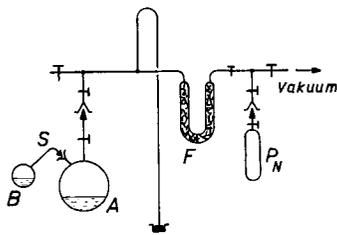
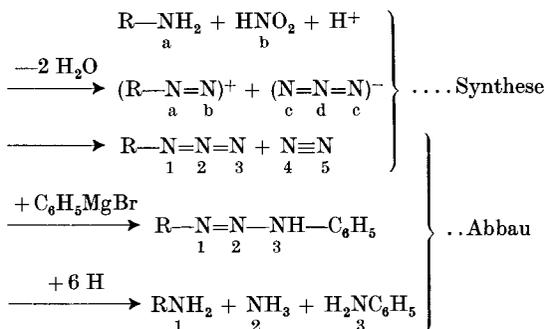


Fig. 1.

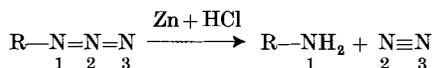
Anordnung zur Umsetzung von Aryldiazoniumsalz-Lösungen mit Azidlösungen im Vakuum.

2. Beim p-Toluidin, p-Phenetidin und p-Bromanilin erfolgte Synthese und Abbau des Azides nach folgendem Schema, dessen Brauchbarkeit früher bewiesen wurde⁴⁾:



Nach unserer Erwartung muss das entstehende Azid $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ ein Gemisch der Isotopisomere $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ und $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ sein. Wenn nur das N-Atom b markiert ist, muss daher sowohl das N-Atom 1 (identisch mit N-Atom a) als auch das N-Atom 3 (identisch mit N-Atom c oder d) leicht sein. Man braucht dann das nach der letzten Zeile gebildete Anilin nicht von dem Amin RNH_2 zu trennen und kann einfach ihr Gemisch auf einen etwaigen ^{15}N -Gehalt hin untersuchen. Dagegen muss der Ammoniak sorgfältig entfernt und für sich analysiert werden.

3. Beim 2,4,6-Tribromanilin, dem o- und m-Nitranilin sowie dem m-Chloranilin erwies sich die Aufarbeitung über Diazoaminoderivate als schwierig oder gar nicht durchführbar. Daher wurde hier der Abbau etwas anders geleitet und das gebildete Azid direkt zu Amin und Stickstoff reduziert:



Die Reduktion erfolgte in der Anordnung Fig. 2. Die salzsaure Azidlösung kam in den Schaukelkolben A, dessen Hals mit Trockeneis-Methanolmischung auf -78° gekühlt wurde. Er trug oben einen Ansatz zur Aufnahme des Zn-Staubs und war um einen horizontalen Schliff S schwenkbar gelagert. Der nach dem Entgasen der Lösungen

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

durch allmähliches Einwerfen des Zinks zusammen mit viel Wasserstoff entwickelte Stickstoff strömte durch das Bullerventil B in den 3-Literkolben K. Nach beendeter Umsetzung wurden die Gase in der Glaswollefalle F_1 bei -190° getrocknet und von Resten organischer Lösungsmitteldämpfe befreit. Der Stickstoff wurde in F_2 quantitativ mit flüssigem Wasserstoff ausgefroren und schliesslich in der Pipette P zur Analyse gesammelt.

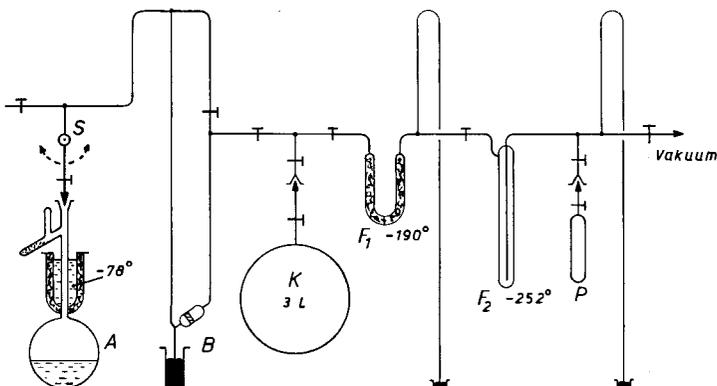


Fig. 2.

Anordnung zur reduktiven Spaltung von Arylaziden zu Aminen und Stickstoff unter Luftausschluss, wobei der Stickstoff mit flüssigem Wasserstoff abgefangen wird.

Noch etwas anders (über Stickstoffwasserstoffsäure) wurde der Abbau des p-Nitrophenylazids vorgenommen, wie unten beschrieben wird.

Die Isotopenanalysen wurden nach der bandenspektroskopischen Mikromethode ausgeführt⁵⁾. Es wurden Ansätze von 10 Millimol verarbeitet.

4. p-Tolylazid⁶⁾). 1,07 g p-Toluidin gelöst in 20 cm³ 19-proz. HCl wurden mit 0,69 g Na¹⁵NO₂ (3,28% ¹⁵N) gelöst in 15 cm³ Wasser in üblicher Weise diazotiert. Nach dem Entgasen in der Vakuumapparatur wurden 0,81 g KN₃ in 10 cm³ H₂O dazu getropft. Die sehr langsam einsetzende Stickstoffentwicklung war erst nach 3 Std. beendet. Das ölig ausgefallene Tolylazid wurde ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Sdp. 72°/10 mm. Ausbeute: 0,957 g reines Produkt (72% d. Th.). — Zu der eisgekühlten Grignard-Lösung aus 0,17 g Mg und 1,09 g C₆H₅Br in 6 cm³ Äther wurden die 0,957 g Tolylazid, gelöst in 3 cm³ Äther, gegeben. Nach halbstündigem Erwärmen der intensiv roten Lösung wurde mit Eis zersetzt und das ausgefallene Magnesiumhydroxyd durch Ammoniumchlorid in Lösung gebracht. Durch Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Umkristallisieren des Rohprodukts aus Lignoïn erhielten wir 0,887 g (60% d. Th.) p-Methyl-diazoaminobenzol vom Smp. 90—91°. 0,639 g p-Methyl-diazoaminobenzol wurden in 10 cm³ Äthanol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rühren allmählich mit 2 g Zn-Staub und 15 cm³ Eisessig versetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde durch langsame Zugabe von 1,5 g Zn-Staub und 12 cm³ konz. HCl fertig reduziert. In der verdünnten Lösung wurden mit 20 g stickstofffreiem Thiosulfat die Zinkamin-Komplexe zerstört, dann wurden nach Zugabe von 2 Stangen Ätzkali die Aminbasen abdestilliert und in 10 cm³ 2-n. HCl aufgefangen. Aus 0,2 g des alkalisch gemachten Chloridgemisches wurde das Ammoniak durch „kalte“ Destillation bei 0° gewonnen. Die schliesslich zurückgebliebenen Amine wurden ausgeäthert, mit trockenem Chlorwasserstoff als Chloride

⁵⁾ H. Hürzeler & H. U. Hostettler, Helv. **38**, 1825 (1955).

⁶⁾ O. Dimroth, Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 670 (1905).

⁷⁾ O. Dimroth, M. Eble & W. Grühl, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 2399 (1907).

gefällt und zur Analyse nach *Kjedahl* in Ammoniumchlorid übergeführt. Die Isotopenbilanz ist zufriedenstellend:

Tabelle 1.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von p-Tolyldiazoniumchlorid mit Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,63 (×2 = 1,26)	a = 0,37 (×1 = 0,37)
Ammoniak (2)	2,70 (×1 = 2,70)	b = 3,28 (×1 = 3,28)
Anilin + p-Toluidin (1+3)	0,37 (×2 = 0,74)	c = d = 0,37 (×3 = 1,11)

Summe: gef. 4,70%

eingef. 4,76%

5. p-Äthoxyphenylazid⁸⁾. In einer Lösung von 1,37 g frisch destill. p-Phenetidin in 20 cm³ abs. Äthanol wurde Chlorwasserstoff bis zur stark sauren Reaktion eingeleitet. Die auf 0° gekühlte Lösung diazotierte man durch tropfenweise Zugabe mit 0,75 g markiertem Äthylnitrit (3,28% ¹⁵N). Aus der auf -15° gekühlten Lösung fällten 400 cm³ kalter Äther das Diazoniumsalz ölig aus. Es konnte durch Lösen in 15 cm³ Äthanol und erneutes Fällen mit 400 cm³ Äther bei -15° nach 1-stündigem Stehen kristallin erhalten werden. Aufgelöst in 40 cm³ 20-proz. Salzsäure wurde es mit der Lösung von 0,81 g Kaliumazid in der Vakuumapparatur umgesetzt, wobei die Stickstoffentwicklung ausserordentlich langsam vor sich ging. Das als Öl ausgefallene p-Äthoxyphenylazid wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Ausbeute 0,979 g Azid (60% bezogen auf Phenetidin). Das stark nach Anis riechende Azid wurde grignardiert, worauf 0,751 g (53%) p-Äthoxy-diazoaminobenzol vom Smp. 113° (Lit. 113°) anfielen. Diese wurden wie vorher zu Ammoniak und einem Gemisch der Aminbasen verarbeitet und analysiert. Auch hier ist die Bilanz gewahrt.

Tabelle 2.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von p-Äthoxyphenyldiazoniumchlorid mit Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,75 (×2 = 1,50)	wie in Tab. 1
Ammoniak (2)	2,48 (×1 = 2,48)	
Anilin + p-Phenetidin (1+3) .	0,37 (×2 = 0,74)	

Summe: gef. 4,72%

eingef. 4,76%

6. p-Bromphenylazid⁹⁾. 1,72 g p-Bromanilin wurden mit 0,69 g markiertem Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N) im salzsauren Medium in der üblichen Weise diazotiert. Wegen der grossen Lichtempfindlichkeit des p-Bromphenylazids wurde die Diazoniumsalzlösung mit der Lösung von 0,81 g Kaliumazid bei völliger Dunkelheit umgesetzt und das Präparat bei dunkelrotem Licht weiterverarbeitet. Farblose, aromatisch riechende Kristalle vom Smp. 21° (Lit. 20°). Die gesamte Ausbeute von 1,42 g (72% d. Th.) wurde über die *Grignard*-Reaktion zu p-Brom-diazoaminobenzol verarbeitet⁷⁾. Nach zweimaliger Umkristallisation aus verdünntem Alkohol lag der Smp. bei 102° (Lit. 102°); Ausbeute 63%. Das Produkt wurde wie vorher zu Ammoniak und einem Anilin-p-Bromanilin-Gemisch reduziert. Die Bilanz stimmt vollkommen.

⁸⁾ A. Klages & E. Knoevenagel, Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 2056 (1895).

⁹⁾ H. Rüpé & K. Majewski, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3409 (1900).

Tabelle 3.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von p-Bromphenyldiazoniumchlorid und Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,58 (×2 = 1,16)	wie in Tab. 1
Ammoniak (2)	2,86 (×1 = 2,86)	
Anilin + p-Bromanilin (1+3) .	0,37 (×2 = 0,74)	

Summe: gef. 4,76% eingef. 4,76%

7. 2, 4, 6-Tribromphenylazid¹⁰). 3,30 g 2, 4, 6-Tribromanilin wurden in 30 cm³ warmer 20-proz. Salzsäure gelöst und nach dem Abschrecken auf 0° mit 0,69 g Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N), gelöst in 20 cm³ Wasser, diazotiert. Die Umsetzung der Diazoniumsalzlösung mit 0,81 g Kaliumazid geschah wegen der Lichtempfindlichkeit des entstehenden Tribromphenylazids im Dunkeln, die Weiterverarbeitung bei schwachem Rotlicht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhielten wir 2,8 g (80%) farbloses Azid vom Smp. 72° (Lit. 69° und 72°). Nach der Reduktion mit Zink und Salzsäure in der auf Fig. 2 skizzierten Anordnung wurde der Kolbeninhalt in 200 cm³ konz. Natronlauge gegossen und die Base ausgeäthert. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen, mit Alkohol aufgenommen und zweimal aus verd. Äthanol umkristallisiert. Smp. 71—72° (Lit. 72°), Ausbeute 50%. Wie Tab. 4 zeigt, stimmt auch hier die Isotopenbilanz.

Tabelle 4.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von 2, 4, 6-Tribromphenyldiazoniumchlorid und Kaliumazid

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5) . .	0,40 (×2 = 0,80)	wie in Tab. 1
Stickstoff (2+3) . .	1,79 (×2 = 3,58)	
Tribromanilin (1) . .	0,37 (×1 = 0,37)	

Summe: gef. 4,75% eingef. 4,76%

8. o-Nitrophenylazid¹¹). 1,3 g o-Nitranilin wurden in 40° warmer 20-proz. Salzsäure gelöst und bei 0° mit 0,69 g Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N) in 15 cm³ Wasser in der Vakuumapparatur diazotiert. In 95-proz. Ausbeute erhielten wir schliesslich 1,5 g o-Nitrophenylazid vom Smp. 51—52° (Lit. 52°). Die in der Anordnung von Fig. 2 unternommene Reduktion verlief mit einer Ausbeute von 50%. Es wurde nur der gasförmige Stickstoff analysiert, die Aufarbeitung des Nitranilins jedoch hier und bei den beiden folgenden Versuchen unterlassen. Abgesehen davon, dass in allen von uns eingehend untersuchten Fällen die Ausgangsbasis stets ihren ursprünglichen Stickstoff aufwies, hatte sich gezeigt, dass die N-Atome (4+5) und (2+3) den gesamten eingeführten schweren Stickstoff bereits enthielten. Die Base konnte also nur noch gewöhnlichen Stickstoff mitführen.

¹⁰) M. Onslow & H. E. Fierz, J. chem. Soc. **91**, 1952 (1907).

¹¹) E. Noelling & E. Grandmougin, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 87 (1893).

Tabelle 5.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von o-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Kaliumazid.

N-Atome	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,37 (×2 = 0,74)	wie in Tab. 1
Stickstoff (2+3)	1,82 (×2 = 3,64)	
o-Nitranilin (nicht untersucht) . .	(0,37) (×1 = 0,37)	

Summe: gef. 4,75% eingef. 4,76%

9. m-Nitrophenylazid¹¹⁾. 1,3 g m-Nitranilin wurden in 20-proz. Salzsäure gelöst und mit 0,68 g Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N) in 15 cm³ Wasser wie üblich diazotiert. Die im Vakuum mit 0,81 g Kaliumazid durchgeführte Diazoreaktion lieferte 1,3 g m-Nitrophenylazid, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 55° schmolz (Lit. 52° und 55°). Die Reduktion wurde wie bei der o-Verbindung vorgenommen.

Tabelle 6.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von m-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,51 (×2 = 1,02)	wie in Tab. 1
Stickstoff (2+3)	1,68 (×2 = 3,36)	
m-Nitranilin (nicht untersucht) . .	(0,37) (×1 = 0,37)	

Summe: gef. 4,75% eingef. 4,76%

10. m-Chlorphenylazid. 1,27 g m-Chloranilin wurden bei 0° in 30 cm³ 20-proz. Salzsäure mit 0,69 g Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N) in 15 cm³ Wasser diazotiert. Nach Durchführung der Diazoreaktion im Vakuum wurde die saure Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei das m-Chlorphenylazid als schwach grün-gelbes Öl überging. Das ausgeätherte Destillat wurde mit Natriumsulfat getrocknet; es fielen schliesslich in 80% Ausbeute 1,22 g m-Chlorphenylazid an, die wie zuvor reduziert wurden.

Tabelle 7.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von m-Chlorphenyldiazoniumchlorid und Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4+5)	0,47 (×2 = 0,94)	wie in Tab. 1
Stickstoff (2+3)	1,71 (×2 = 3,42)	
m-Chloranilin (nicht untersucht) . .	(0,37) (×1 = 0,37)	

Summe: gef. 4,73% eingef. 4,76%

11. p-Nitrophenylazid. 1,38 g p-Nitranilin wurden in 70 cm³ 20-proz. Salzsäure bei 40° gelöst und nach dem Abschrecken auf 0° durch tropfenweise Zugabe von 0,69 g Natriumnitrit (3,28% ¹⁵N), gelöst in 7 cm³ Wasser, diazotiert. Die Lösung von 0,81 g Kaliumazid in 10 cm³ Wasser und die des Diazoniumsalzes wurden in der Vakuumapparatur nach völligem Entgasen bei -10° miteinander umgesetzt. Unter heftiger Stickstoffentwicklung fiel das p-Nitrophenylazid in grossen Flocken aus. Nach einmaligem

Umkristallisieren zeigte es den Literatur-Smp. 72°. Ausbeute 90%. Gleiche Teile Azid und feingepulvertes Ätzkali wurden nach dem Lösen in 35 Teilen Äthanol und zwei-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch ebenso lange auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde die abgespaltene Stickstoffwasser-stoffsäure mit dem Alkohol abdestilliert und mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert. Ausbeute 45%. Es wurde nochmals angesäuert und destilliert, worauf nach der Neu-tralisation mit der nun bekannten Menge Natronlauge reines Natriumazid anfiel. 0,22 g dieses Produkts wurden zur Isotopenanalyse mit Jodwasserstoff abgebaut¹²⁾.

Tabelle 8.

Isotopenanalysen der Reaktionsprodukte von *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Kaliumazid.

N-Atom	% ¹⁵ N gefunden	% ¹⁵ N eingeführt
Stickstoff (4 + 5)	0,44 (× 2 = 0,88)	wie in Tab. 1
Ammoniak $\frac{1}{2}(1 + 3)$	0,37 (× 1 = 0,37)	
Stickstoff $\frac{1}{2}(1 + 3) + 2$	1,76 (× 2 = 3,52)	

Summe: gef. 4,77% eingef. 4,76%

Auswertung der Versuche.

1. In allen Fällen (s. Tab. 1–8) stimmt die Bilanz von eingeführtem und wiedergefundenem schwerem Stickstoff ausgezeichnet. Die untersuchten Umsetzungen waren infolgedessen frei von Seitenreaktionen, die gelegentlich sehr störend in die ¹⁵N-Bilanz eingreifen. Dieser mögliche Einfluss muss stets sorgfältig beachtet werden. Es ist unzulässig, wie es in manchen Arbeiten mit Isotopen immer wieder geschieht, weitgehende Schlüsse über Reaktionsmechanismen zu ziehen, obwohl der Verbleib des eingeführten ¹⁵N nicht restlos aufgeklärt wird. Unser Ergebnis ist keineswegs selbstverständlich. Es kam erst deutlich zum Vorschein, als in salzsauren Lösungen gearbeitet und die Anwesenheit von Sulfat-Ionen ausgeschlossen wurde. Beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung ergaben sich Komplikationen durch ¹⁵N-Austauscheffekte, welche die ¹⁵N-Bilanz verschleierten und die Resultate schwer durchsichtig machten. Auf diese Beobachtungen wollen wir bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

2. Weiter zeigt sich, dass trotz der erfüllten Bilanz ein einfacher Reaktionsmechanismus nicht vorliegt, weil bei den verschiedenen Aziden eine individuelle Verteilung des eingeführten ¹⁵N auf die Endprodukte stattfindet. Dies geht allein schon aus der isotopen Zusammensetzung der N-Atome (4 + 5) hervor, die sich zwischen 0,37% bei der Bildung des *o*-Nitrophenylazids und 0,75% beim *p*-Äthoxyphenylazid bewegt. Alle Ergebnisse lassen sich jedoch sofort verstehen, wenn man analog wie beim Phenylazid die Bildung eines Haupt- und eines Nebenproduktes annimmt. Deren relative Menge scheint im wesentlichen eine Funktion der Konstitution des Di-

¹²⁾ K. Clusius & H. Hürzeler, Helv. 36, 1324 (1953).

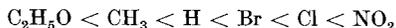
azoniumsalzes zu sein, während andere Einflüsse wie Temperatur und Konzentration der Reaktionsteilnehmer mehr im Hintergrund bleiben. Dabei treten nur zwei Sorten Azide auf: das Hauptprodukt $R-\overset{a}{N}=\overset{b}{N}=\overset{c}{N}$ und das Nebenprodukt $R-\overset{a}{N}=\overset{c}{N}=\overset{d}{N}$. Andere, formal denkbare Kombinationen fehlen. Insbesondere haben wir nie ein Anzeichen dafür gefunden, dass das „klassische“ Produkt $R-\overset{c}{N}=\overset{d}{N}=\overset{c}{N}$ auch nur in kleinster Menge vorkommt. Der relative Anteil des Haupt- und Nebenprodukts lässt sich bei der benützten Markierung des N-Atoms b aus den Analysen für den bei der Diazoreaktion entweichenden Stickstoff (4 + 5) und das Ammoniak (2) bzw. den Stickstoff (2 + 3) sofort angeben. Wir können uns dabei in Tabelle 9 auf das Hauptprodukt beschränken, weil die Menge des Nebenprodukts einfach die Ergänzung zu 100% ausmacht.

Unter % $^{15}\text{N}_m$ ist der zum Diazotieren verwendete ^{15}N -Gehalt (3,28%) zu verstehen; der ^{15}N -Gehalt des gewöhnlichen Stickstoffs ist zu 0,37% angesetzt. Die so aus wenigstens 2 Analysen ermittelten Anteile sind in Tab. 9 samt ihren Mittelwerten zusammengestellt. Ausser den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Daten wurden noch unveröffentlichte Ergebnisse für die Bildung von 2,4-Dinitrophenylazid und die schon erwähnten älteren Werte für Phenylazid aufgenommen. Im letzteren Fall wurden nur die Analysen bei der Markierung des N-Atoms b benutzt.

Man erhält nämlich beim Phenylazid eine von den Angaben in Tab. 9 etwas abweichende Verteilung, wenn die N-Atome c des Azid-Ions markiert werden. Es dürfte sich dabei um einen Isotopeneffekt handeln und also zweckmässig sein, nur Ergebnisse untereinander zu vergleichen, bei denen dasselbe Atom markiert wurde. Dies ist in Tab. 9 geschehen.

3. Man erkennt sehr schön, dass um so mehr Hauptprodukt gebildet wird, je mehr Substituenten der Benzolkern trägt, die den elektrophilen Charakter des Diazoniumions steigern. Dies geht so weit, dass das Nebenprodukt bei der Umsetzung des o-Nitrophenyldiazoniumsalzes mit Azid überhaupt unterdrückt wird; das 2,4-Dinitrophenyldiazonium-Ion verhält sich ebenso. Daher ist es auf dem Umweg über diese Verbindungen möglich, ein isotopenreines, am mittelständigen N-Atom markiertes Azid-Ion aufzubauen.

Das von uns gefundene reaktive Verhalten fällt weitgehend mit der bekannten Steigerung des Kupplungsvermögens zusammen, das den Diazoniumsalzen durch Substituenten ungefähr in der Reihenfolge

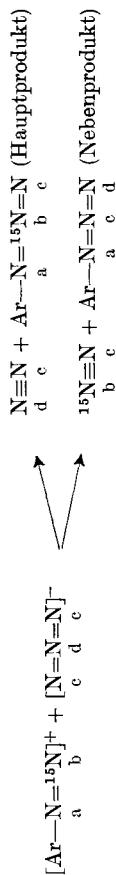


aufgeprägt wird¹³). Wir sagen „ungefähr“ weil die Stellung des Substituenten im Benzolkern von erheblichem Einfluss ist.

¹³) S. z. B. H. Zollinger, Helv. **36**, 1730 (1953); R. Huisgen, Österr. Chemiker-Zeitg. **55**, 239 (1954).

Tabelle 9.

Anteil des Hauptprodukts $\text{Ar}-\overset{\text{a}}{\text{N}}=\overset{\text{b}}{\text{N}}=\overset{\text{c}}{\text{N}}=\overset{\text{d}}{\text{N}}$ bei der Diazoreaktion in %.



(Ar-N= ¹⁵ N)	Stickstoff (4+5)	Berechnet aus Ammoniak (2)	Stickstoff (2+3)	Mittel % Hauptprodukt
p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄ -	73,9	72,5	—	73,2
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ - C ₆ H ₅ -	82,1	80,1	—	81,1
p-Br-C ₆ H ₄ -	82,7	84,5	82,7	83,3
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	85,5	85,5	—	85,5
m-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	90,4	—	90,0	90,2
m-Cl-C ₆ H ₄ -	93,1	—	92,1	92,6
p-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	95,3	—	96,0*	95,7
2,4,6-Br ₃ -C ₆ H ₂ -	98,0	—	97,5	97,8
o-O ₂ N-C ₆ H ₄ -	100,0	—	99,7	99,8
2,4-(O ₂ N) ₂ -C ₆ H ₃ -	100,0	—	—	100,0
*) berechnet aus Stickstoff ($\frac{1}{2}(1+3)+2$) nach	$\frac{2\% \cdot ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}{\% ^{15}\text{N}_{\text{m}}}$	$\frac{\% ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{\% ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}$	$\frac{2\% \cdot ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{\% ^{15}\text{N}_{\text{m}} - 0,37}$	
—	$\frac{2\% \cdot ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{3,28}$	$\frac{\% ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{2,91}$	$\frac{\% ^{15}\text{N}_{\text{gef.}} - 0,37}{1,455}$	

Damit erfährt die von *Cowdrey & Davies* aufgeworfene Frage, ob die *Griess-Sandmeyer*'sche Diazoreaktion primär ein Kupplungsvorgang ist, eine neue Beleuchtung¹⁴). Nach diesen Autoren ist es „very tempting to infer that the key stage in the *Sandmeyer* reaction is in fact a coupling rather than a displacement reaction“. Diese Vermutung wird durch unsere Versuche für die Arylazide, so weit es sich um das Hauptprodukt handelt, zur Gewissheit erhoben. Die isotope Zusammensetzung der entstehenden Azide kann durch die Annahme eines intermediären Kupplungsproduktes jedenfalls auf einfache Weise verstanden werden.

4. Mit diesen Beobachtungen steht auch das qualitativ beobachtete reaktionskinetische Verhalten der verschiedenen Diazoniumsalze bestens im Einklang. So verlief die Reaktion des Azid-Ions beim p-Äthoxyphenyldiazonium-Ion sehr langsam. Die Geschwindigkeit steigerte sich in dem Masse, wie die Hauptreaktion in den Vordergrund rückte, immer mehr, bis sie bei den o-Nitro-Derivaten trotz starker Kühlung äusserst stürmisch vor sich ging. Auf der anderen Seite konnte mit dem Diazoniumsalz des asymmetrischen N,N-Dimethyl-phenylendiamins überhaupt keine nennenswerte Umsetzung der Azid-Ionen erhalten werden.

Es dürfte eine lohnende Aufgabe sein, die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu untersuchen, um den Zusammenhang mit den Geschwindigkeitskonstanten für die Kupplung bei verschiedener Substitution quantitativ aufzuklären.

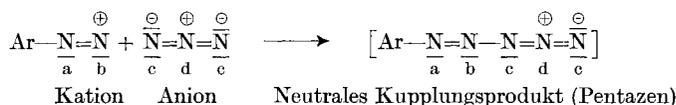
5. Der Einfluss der Substituenten geht nach Grösse und Richtung dem mutmasslichen Dipolmoment des jeweiligen Diazonium-Ions einigermaßen parallel. Dies sieht man an Hand des entsprechenden Vektormodells nach *Debye* und *Höjendahl* ein¹⁵). Allerdings ist auf diesem Wege eine erschöpfende Beschreibung des Einflusses der Substituenten nicht möglich, wie z. B. aus den Werten für das Phenyldiazonium-Ion und das 2,4,6-Tribromphenyldiazonium-Ion hervorgeht. Letzteres sollte aus Symmetriegründen das gleiche Dipolmoment wie das unsubstituierte Salz zeigen. Trotzdem ist die Menge des Hauptprodukts für beide Salze sehr verschieden. Ähnlich sind die relativ grossen Unterschiede für die para-, meta- und ortho-Nitroverbindungen nicht allein auf Grund des elektrischen Vektormodells zu verstehen. Dies zeigt, dass die spezifische Ladungsverteilung im Benzolkern auf die Lenkung der Reaktion von grösstem Einfluss ist und bei jedem einzelnen Beispiel besonders diskutiert werden müsste. Die Grösse des Dipolmoments kann dafür nicht allein massgebend sein, da es nur die summarische Resultante aller Einzelmomente ist, auf deren Verteilung es gerade bei der Kinetik der Reaktion ankommt.

¹⁴) *W. A. Cowdrey & D. S. Davies*, *Quarterly Reviews* **6**, 374 (1952).

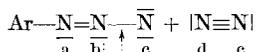
¹⁵) *P. Debye*, *Polare Molekeln*, Leipzig 1929, S. 61 ff. — *K. Höjendahl*, *Physikal. Z.* **30**, 391 (1929).

6. Man wird auch sterische Einflüsse in Betracht ziehen müssen, die bei den orthosubstituierten Verbindungen am deutlichsten in Erscheinung treten. Alle ortho-Derivate zeichnen sich durch einen besonders grossen Anteil von Hauptprodukt aus. Dieser Befund wirft nochmals die Frage nach der Natur des Zwischenkörpers auf.

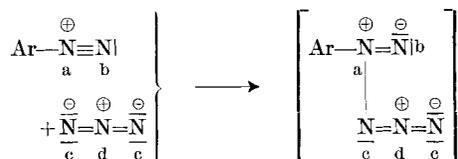
Zur Erklärung für das Auftreten des Hauptprodukts reicht die Annahme des linearen Pentazens aus. Seine Bildung und sein Zerfall lassen sich mit Hilfe der Oktett-Regel für den Stickstoff, der 5 Elektronen in der L-Schale besitzt, zwanglos formulieren, wenn wir die für Kupplungen bevorzugte mesomere Formel benutzen:



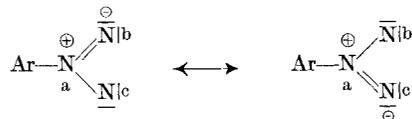
In dem neutralen Kupplungsprodukt wird ein Ladungsausgleich in dem Sinne stattfinden, dass die Atome (d + c) sich zu molekularem Stickstoff stabilisieren und Arylazid hinterbleibt:



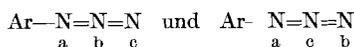
7. Etwas anders stellt sich die Bildung des Nebenprodukts dar, bei dem nach unserer früheren Annahme der primäre Angriff des Azid-Ions am N-Atom a erfolgen soll:



Eine Abspaltung von Stickstoff (d + c) findet hier erfahrungsgemäss nicht statt. Dadurch würde nämlich ein instabiles verzweigtes Arylazid zurückbleiben, dem z. B. die Grenzformeln zukämen:

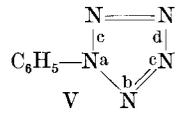
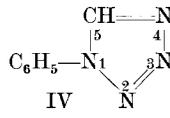
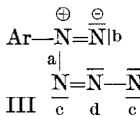


Dieses Produkt müsste sich aus Symmetriegründen nach zwei Richtungen gleich häufig zu linearem Azid umlagern:



Von diesen isotopisomeren Endprodukten ist aber das zweite niemals beobachtet worden, womit die Annahmen, die zu seiner Bildung führen, hinfällig sind. Nimmt man dagegen einen partiellen inneren

Ladungsausgleich an, so erhält man ein verzweigtes Pentazen III. Am Modell sieht man die überraschende Tatsache, dass infolge der Valenzwinkel des Stickstoffs ein fast geschlossener 5-Ring gebildet wird. Ferner weist das N-Atom c eine Elektronenlücke, b einen Elektronenüberschuss auf. Daher erscheint die Bildung eines ringförmigen, resonanzstabilisierten Pentazen-Derivates V durchaus möglich. Es kann formal aus Aryl-Tetrazol IV entstanden gedacht werden, bei dem das Methin durch Stickstoff ersetzt wird:



Aryltetrazol

Arylcyclopentazen

Beim Phenyltetrazol IV hat *Stollé* die Abspaltung von Stickstoff unter gewissen Versuchsbedingungen bewirkt, wobei es sich um die Atome (2 + 3) handeln dürfte¹⁶). Analog werden die Arylcyclopentazene zerfallen, wobei jedoch aus Symmetriegründen neben der Eliminierung des Stickstoffs (b + c) noch die von (c + d) ebenso wahrscheinlich ist. Es bleiben dann gerade die Arylazide $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_a=\text{N}_c=\text{N}_d$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_a=\text{N}_b=\text{N}_c$ in gleicher Menge zurück, die von uns als Neben- und Hauptprodukt unterschieden wurden. Bei dieser Auffassung entsteht also das Nebenprodukt ausschliesslich auf dem eben skizzierten Weg. Gleichzeitig bildet sich auf demselben Weg die gleiche Menge des Hauptprodukts. Die überwiegende Menge des Hauptprodukts wird jedoch über das unter Ziffer 6) erwähnte lineare Pentazen gebildet. Damit ist die relative Ergiebigkeit der beiden Reaktionswege folgendermassen festgelegt:

Proz. Anteil des linearen Pentazens = 2 × Proz. Hauptprodukt — 100.

Proz. Anteil des ringförmigen Pentazens = 2 × (100 — Proz. Hauptprodukt).

Beispielsweise bilden sich vom Phenylazid, bei dem 83,3% Hauptprodukt auftreten, 33,4% ringförmiges und 66,6% lineares Zwischenprodukt.

8. Die hier entwickelte Auffassung weicht von unserer früheren insofern ab, als wir jetzt neben der Bildung eines linearen noch die eines ringförmigen Pentazens zulassen. Wir schliessen uns damit einer Deutung des Vorgangs an, die uns kürzlich von Herrn *Huisgen*, München, mitgeteilt wurde. Herr *Huisgen* konnte mit seinem Mitarbeiter, Herrn *I. Ugi*, die Stickstoff-Entwicklung bei der Umsetzung des Diazoniumsalzes mit Azid in zwei Abschnitte zerlegen. Die beobachteten Stickstoffmengen wiesen ihn auf einen inneren Zusammenhang seiner Versuche mit unseren früheren Beobachtungen über die Isotopenverteilung des schweren Stickstoffs auf Haupt- und Nebenprodukt hin. Wir haben mit Herrn *Huisgen* den Eindruck, dass

¹⁶) *R. Stollé*, *J. prakt. Chem.* **124**, 290 (1930).

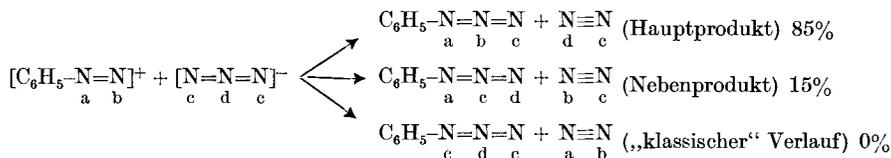
damit ein wichtiger Anhaltspunkt für die Existenz ringförmiger Pentazene gewonnen worden ist¹⁷⁾.

9. Auf Grund der vorgebrachten Anschauungen ist es einleuchtend, dass das Nebenprodukt immer erheblich seltener als das Hauptprodukt ist und bei manchen Derivaten sogar ganz fehlt. Maximal darf sein Anteil ohnehin nicht grösser als 50% sein. Dieser Fall würde eintreten, wenn die Bildung des Hauptproduktes über die lineare Verbindung ganz unterbliebe. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich, da das endständige N-Atom b der Diazogruppe einem Angriff des Azid-Ions stets viel zugänglicher ist als das kernständige N-Atom a. Letzteres ist nicht nur durch das N-Atom b, sondern auch durch den Benzolring abgeschirmt, ein Schutz, der durch ortho-Substituenten noch verstärkt wird. Diese sterische Hinderung wird unter allen Umständen wirksam sein; sei es, dass der Primärakt in einer Addition des Azid-Ions an das Atom a der Diazogruppe besteht – wie wir hier angenommen haben –, sei es, dass das ringförmige Pentazen durch Zusammenrollen der linearen 5-er Kette entsteht. Diese letztere Möglichkeit lässt sich experimentell nicht ausschliessen; wir veranschlagen ihre Chancen allerdings nicht sonderlich hoch.

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

Zusammenfassung.

Es wurde früher gezeigt, dass die Phenylazidbildung aus Phenyl-diazoniumsalz und Azid-Ion nicht den klassischen Verlauf unter Abspaltung von Diazostickstoff nimmt, sondern ein isotopisomeres Gemisch zweier anderer Phenylazide liefert:



Diese Reaktion wurde an 9 kernsubstituierten Aryldiazoniumsalzen eingehend untersucht (Tab. 9), was zu folgenden Schlüssen führte:

1. Der klassische Verlauf fehlt nicht nur bei der Phenyl-diazonium-Verbindung, sondern bei allen Arylaziden.

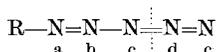
2. Es treten nur die beiden Isotopisomeren $\text{R}-\underset{\text{a}}{\text{N}}=\underset{\text{b}}{\text{N}}=\underset{\text{c}}{\text{N}}$ und $\text{R}-\underset{\text{a}}{\text{N}}=\underset{\text{c}}{\text{N}}=\underset{\text{d}}{\text{N}}$ auf; andere formal denkbare Kombinationen wie z. B. $\text{R}-\underset{\text{a}}{\text{N}}=\underset{\text{c}}{\text{N}}=\underset{\text{b}}{\text{N}}$ und ähnliche werden nicht gebildet.

¹⁷⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Unsere Laboratorien sind bemüht, in gemeinsamer Arbeit diese Vorgänge näher zu untersuchen. Dabei ist es inzwischen gelungen, durch Markierung mit ¹⁵N das Auftreten des Cyclopentazens als Zwischenstufe zu beweisen.

3. Das Mengenverhältnis von Haupt- und Nebenprodukt wird durch den Charakter der Substituenten stärkstens beeinflusst. Nucleophile Substitution, wie beim $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}^+$, begünstigt das Nebenprodukt; elektrophile Substituenten, wie NO_2 , schieben das Hauptprodukt in den Vordergrund. Dies geht so weit, dass beim o -Nitrophenyldiazonium-Ion und beim 2,4-Dinitrophenyldiazonium-Ion das Hauptprodukt ausschliesslich auftritt.

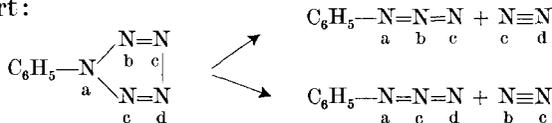
4. Die Stellung des Substituenten am Kern ist von erheblichem Einfluss. Orthosubstitution begünstigt die Entstehung des Hauptprodukts, was auf sterische Einflüsse hindeutet. Ein gewisser Einfluss von Grösse und Richtung des mutmasslichen Dipolmoments des Ions ist unverkennbar; doch kommt es nicht so sehr auf diesen summarischen Wert wie auf die spezifische Art der Ladungsverteilung im Diazonium-Ion selbst an.

5. Das Hauptprodukt entsteht offenbar über ein lineares Pentazenderivat, das an der gestrichelten Stelle zerfällt:



Damit ist seine Bildung primär als eine Kupplungsreaktion des Diazonium-Kations mit dem Azid-Anion gekennzeichnet. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung verläuft die Menge des entstehenden Hauptprodukts dem Kupplungsbestreben des Diazoniumsalzes parallel. Ebenso besteht ein engerer Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit der Diazoreaktion selbst.

6. Das Nebenprodukt rührt von der Spaltung eines ringförmigen Pentazens her, das mit gleicher Wahrscheinlichkeit auch Hauptprodukt liefert:



Der Ring entsteht als ein resonanzstabilisiertes Gebilde vermutlich durch primären Angriff des Azid-Ions am N-Atom a der Diazogruppe, während das Einrollen der Pentazenkette aus kinetischen Gründen weniger wahrscheinlich ist. In jedem Falle ist die Bildung des Ringes sterisch stärker gehindert als die des linearen Derivates, woraus sich zwanglos die geringere Ergiebigkeit des über ihn führenden Reaktionsweges ergibt.

7. Die gefundenen Gesetzmässigkeiten treten scharf hervor, wenn im salzsauren Medium gearbeitet wird. Offenbar fehlen dann störende Seitenreaktionen, durch welche die Isotopenbilanz verfälscht werden kann. Dagegen liegen die Verhältnisse bei Anwesenheit von Sulfat-Ionen komplizierter, weil isotopen Austauschwirkungen Vorschub geleistet wird, welche die Versuchsergebnisse schwer deutbar machen.