

SUMMARY

Formaldehyde and acetaldehyde react with either *d,l*- or *meso*-1,2-dianilino-1,2-diphenyl-ethane (I) in acetic acid-acetone solution at room temperature to give quantitatively the tetraphenylimidazolidines IV and V.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université

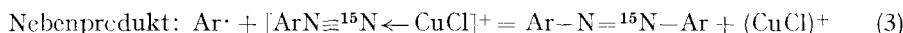
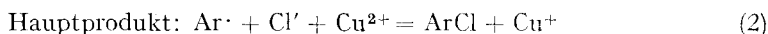
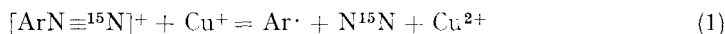
74. Reaktionen mit ^{15}N . XXXIII. Zur Bildung von *p*-Azotoluol bei der Sandmeyer-Reaktion¹⁾

von Klaus Glusius und Fritz Endtinger

(15. I. 60)

Die Bildung von Azoverbindungen als Nebenprodukte der SANDMEYER-Reaktion ist in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand des Interesses gewesen. Sie wird in bemerkenswerter Weise durch positive Substituenten befördert, durch negative aber weitgehend unterdrückt. PFEIL & VELTEN brachten ihre Entstehung mit dem Auftreten eines Kupfersalzes $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}:\text{Cu}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$ oder eines Primärkomplexes $\text{Ar}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N} | \text{CuCl}$ in Zusammenhang, von denen je zwei unter Stickstoffabspaltung unmittelbar die Azoverbindung liefern können²⁾. COWDRY & DAVIES formulierten ein Komplex-Ion $[(\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N})_2\text{CuCl}_2]^+$, das neben den üblichen Produkten der SANDMEYER-Reaktion auch die Arylazoverbindung geben sollte³⁾. WATERS hat mit seinen Mitarbeitern einen Einelektronen-Mechanismus besonders nachdrücklich in den Vordergrund gerückt. Danach liegt das Redoxpotential des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Systems mit 0,17 Volt gerade richtig, um das Aryldiazoniumkation zu entladen⁴⁾. Das gebildete Radikal spaltet Stickstoff ab und reagiert in verschiedener Richtung weiter.

Wir schreiben die Umsetzungen sogleich für den in der vorliegenden Arbeit behandelten Fall hin, dass das Arylamin mit markierter salpetriger Säure diazotiert wird:



Dieser Radikalmechanismus erklärt das reaktionskinetische und Polymerisationen auslösende Verhalten von «SANDMEYER-Systemen» recht gut. Wir hielten es jedoch nicht für überflüssig nachzuweisen, dass in der Azoverbindung wirklich dieselbe Anordnung der Stickstoffatome vorliegt wie im Diazoniumkation. Wenn

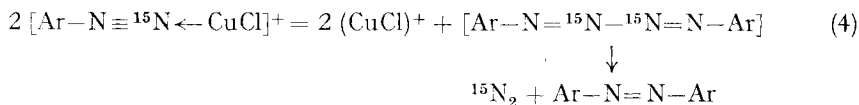
1) ^{15}N -Reaktionen XXXII, *Helv.* 42, 739 (1959).

2) E. PFEIL & O. VELTEN, *Liebigs Ann. Chem.* 562, 163 (1949); 565, 183 (1949).

3) W. A. COWDRY & D. S. DAVIES, *Quarterly Reviews* 6, 374 (1952).

4) K. H. SAUNDERS & W. A. WATERS, *J. chem. Soc.* 1946, 1154; D. C. NONHEBEL & W. A. WATERS, *Proc. Roy. Soc. A* 242, 16 (1957).

nämlich die Beteiligung von Diazoniumkomplexsalzen als Zwischenkörper diskutiert wird, muss prinzipiell folgende Umsetzung ebenfalls in Betracht gezogen werden:



Endständig markiertes Diazoniumkation würde danach eine unmarkierte Arylazo-Verbindung liefern.

Unsere Versuche haben jedoch ergeben, dass dies nicht der Fall ist. Der durchschnittliche ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt in *p*-Azotoluol war nämlich nach der Tab. bei 4 Analysen genau derselbe wie der im markierten *p*-Tolyldiazonium-Ion.

p-Azotoluol aus gewöhnlichem *p*-Toluidin und markiertem Nitrit

Ausgangssubstanzen	% ${}^{15}\text{N}$	Endprodukt	% ${}^{15}\text{N}_{\text{ger}}$	% ${}^{15}\text{N}_{\text{ber}}$
$\text{CH}_3\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	0,37	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N} = {}^{15}\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$	1,82	$\frac{0,37 + 3,27}{2} =$
$\text{Na}^{15}\text{NO}_2$	3,28; 3,26	(Mittel aus 1,82; 1,82; 1,80; 1,85)		1,82

Damit scheidet ein Mechanismus nach 4) oder ein ihm äquivalenter Vorgang sicher aus. Das Ergebnis ist mit der WATERS'schen Formulierung 3) in bester Übereinstimmung, doch darf man natürlich nicht so weit gehen, es als einen neuen Beweis für den Radikalmechanismus anzusprechen.

Experimentelles. - 3,9 g reines *p*-Toluidin werden unter Erwärmen in 80 ml H_2O durch Zusatz von 25 ml konz. HCl gelöst und auf 0° abgekühlt. Unter Rühren wird eine eiskalte Lösung von 2,5 g $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (3,27% ${}^{15}\text{N}$) in 20 ml H_2O zugetropft. Zu einer Lösung von 30 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml H_2O wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 22,8 g Na_2SO_3 in 150 ml H_2O zugegeben. Aus der sich dunkelbraun färbenden Lösung fällt weisses Cu_2Cl_2 aus. Man dekantiert die überstehende Mutterlauge und wäscht den Niederschlag mehrmals mit einer 0,2-proz. Lösung von Na_2SO_3 , der 0,4 Vol.-% konz. HCl zugesetzt sind. Schliesslich wird das Kupfersalz in 25 ml konz. HCl unter Zusatz von 235 ml H_2O gelöst. Zu dieser auf 0° abgekühlten Cu^{I} -Lösung wird die frisch bereitete eiskalte *p*-Tolyldiazoniumchlorid-Lösung zugegeben. Nach einstündigem Stehen in der Kälte zieht man das gebildete *p, p'*-Azotoluol mit Äther aus, trocknet den Extrakt mit CaCl_2 und verjagt den Äther. Das unreine Azotoluol wird aus Alkohol mehrfach umkristallisiert. Smp. 144° (Lit. 145°). - Zur ${}^{15}\text{N}$ -Analyse wurde das Azotoluol in wenig Alkohol gelöst, mit verdünnter Salzsäure versetzt und durch N-freien (!) Zinkstaub reduziert. Der Ätherauszug der mit KOH alkalisch gemachten Reduktionslösung wurde mit 2 N HCl geschüttelt und das nach dem Eindampfen zurückbleibende Anilin-hydrochlorid über einen KJELDAHL-Aufschluss in Ammoniumchlorid übergeführt. Dieses wurde schliesslich nach der bandenspektroskopischen Mikromethode analysiert.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS und der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH sind wir für die Bereitstellung von Mitteln wiederum zu vielem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der mit Kupfer(I)-Salz katalysierten SANDMEYER-Reaktion von Tolyldiazoniumchlorid entsteht als Nebenprodukt Azotoluol. Die Zusammensetzung des Stickstoffs dieser Verbindung ist genau die gleiche wie die des Diazoniumkations. An sich wäre es denkbar, dass der Stickstoff der Azoverbindung mit dem Stickstoff des Toluidins übereingestimmt hätte; das ist aber nicht der Fall.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich