

- [43] B. E. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. *76*, 1020 (1954); A. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. *45*, 121 (1912).
- [44] T. L. DAVIS & J. ACKERMAN, J. Amer. chem. Soc. *67*, 486 (1945).
- [45] R. HAYATSU, Science *149*, 443 (1965); A. L. ROUY & B. CARROLL, Nature (Engl.) *212*, 1458 (1966); Analyt. Chemistry *38*, 1367 (1966).
- [46] R. A. RESNIK & K. YAMAOKA, Biopolymers *4*, 242 (1966).
- [47] JE. I. KLABUNOWSKI, «Asymmetrische Synthese», p. 128, VEB. deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [48] R. L. BURWELL, J. Amer. chem. Soc. *59*, 1609 (1937); *70*, 2865 (1948).

**242. Zerfall von Diazoniumsalzen in homogener Lösung I:
Arylierung von Aromaten mit Benzoldiazonium-
und *p*-Nitrobenzoldiazonium-fluorborat in Dimethylsulfoxid¹⁾**

Vorläufige Mitteilung²⁾

von **B.L. Kaul** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(2. XI. 68)

Summary. The decomposition of two aryldiazonium tetrafluoroborates in homogeneous solution in a mixture of dimethylsulphoxide and benzene or nitrobenzene has been studied quantitatively. The isomer ratios for the arylation of benzene and of nitrobenzene respectively are consistent with a heterolytic substitution mechanism for benzenediazonium tetrafluoroborate, and a homolytic mechanism for *p*-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. The latter compound gives astonishingly high arylation yields under the conditions mentioned.

Der Mechanismus des Zerfalls von Aryldiazoniumfluorboraten ist schon mehrmals untersucht worden. Dabei wurde allgemein angenommen, dass es sich um heterolytische, über Aryl-Kationen führende Reaktionen handelt [1]. Die meisten dieser Zersetzungen wurden jedoch in heterogener Phase durchgeführt. Als die vorliegende Untersuchung bereits im Gang war, haben ABRAMOVITCH & GADALLAH [2] die Reaktionsprodukte von Benzoldiazoniumfluorborat in Gemischen von aromatischen Lösungsmitteln mit Sulfolan (Tetramethylensulfon) und Acetonitril analysiert. Sie sind zum Schluss gekommen, dass die Reaktion über ein Biradikal-Kation verläuft.

Wir berichten im folgenden über die thermische Zersetzung von zwei Aryldiazoniumfluorboraten in aromatischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Dimethylsulfoxid, wobei die identifizierten Reaktionsprodukte im Falle des Benzoldiazoniumsalzes auf einen heterolytischen, beim *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz hingegen auf einen homolytischen Mechanismus deuten. Es ist unseres Wissens neu und überraschend, dass der Reaktionsablauf bei zwei so nahe verwandten Verbindungen verschieden ist.

Die Versuche wurden mit Lösungen von 0,01 Mol des betreffenden Aryldiazoniumfluorborates in der minimal nötigen Menge Dimethylsulfoxid (8–10 ml für das Benzol-, 8–10 ml für das *p*-Nitrobenzol-diazoniumfluorborat) unter Zusatz von 25 ml Benzol bzw. 38 ml Nitrobenzol durch

1) Vorgetragen am Diazo-Symposium der Society of Chemical Industry, Universität Leeds, 15. November 1968.

2) Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

Stehenlassen im Dunkeln bei $50^\circ \pm 1^\circ$ während 27 Std. durchgeführt. Nach dieser Zeit liess sich mit 2-Naphtol kein Diazonium-Ion mehr nachweisen. Das Gemisch wurde darauf säulen- und gaschromatographisch analysiert.

Unter Stickstoff durchgeführt ergab die Reaktion des *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalzes mit Benzol eine Ausbeute von $65\% \pm 3\%$ 4-Nitrobiphenyl. Mit Nitrobenzol statt Benzol wurden $58\% \pm 3\%$ von 2,4'-, 3,4'- und 4,4'-Dinitrobiphenyl erhalten. Das Isomerenverhältnis zeigt, dass Nitrobenzol zu 65% in *o*-, $9,5\%$ in *m*- und $25,5\%$ in *p*-Stellung substituiert wurde.

Mit dem Benzoldiazoniumsalz wurden hingegen in Benzol nur 17–20% Biphenyl, in Nitrobenzol 7–8% der 3 isomeren Nitrobiphenyle in einem Isomerenverhältnis von 29% *o*-, 55% *m*- und 16% *p*-Nitrobiphenyl erhalten.

In Gegenwart von Sauerstoff sind die Ausbeuten bei allen Reaktionen geringer; die Isomerenverhältnisse verändern sich jedoch nicht.

Das Isomerenverhältnis der Reaktionsprodukte mit Nitrobenzol als Substrat zeigt deutlich wesentliche Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Diazoniumsalzen: Der Vergleich mit anderen Substitutionsreaktionen an Nitrobenzol ergibt (Zusammenfassung vgl. z. B. [3]), dass die identifizierbaren Verbindungen des Zerfalls des Benzoldiazoniumsalzes Produkte einer elektrophilen, diejenigen des *p*-Nitroderivates jedoch solche einer homolytischen aromatischen Substitution des Substrates sind. Das Isomerenverhältnis der Reaktion des Benzoldiazoniumsalzes in Dimethylsulfoxid ist annähernd gleich wie dasjenige, welches ABRAMOVITCH & GADALLAH [2] mit den gleichen Komponenten in Acetonitril-Lösung fanden (*o*:*m*:*p* = 25,4:59,3:15,3). Auch in Acetonitril ist die Ausbeute schlecht.

Um so überraschender sind die hohe Ausbeute und das Isomerenverhältnis mit dem *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz. Wir werden die Isomerenverhältnisse in einer späteren Arbeit noch eingehender diskutieren.

Der radikalische Mechanismus des *p*-Nitrodiazobenzolzerfalls wird durch Versuche in Gegenwart von Jod bestätigt: Es ist bekannt, dass freie Radikale durch Jod abgefangen werden [4], dass jedoch Aryl-Kationen dadurch nicht beeinflusst werden [5]. Wenn man die Reaktion des *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalzes in Dimethylsulfoxid und Benzol in Gegenwart eines halben Äquivalentes von Jod ausführt, wird *p*-Nitro-jodbenzol gebildet. Dabei sinkt die Ausbeute an 4-Nitrobiphenyl entsprechend. Mit dem Benzoldiazoniumsalz hingegen erhält man unter gleichen Bedingungen nur Spuren von Jodbenzol³⁾; die Ausbeute an Biphenyl nimmt praktisch nicht ab.

Obschon durch alle diese Versuche ein grundsätzlich verschiedener Zerfallsmechanismus der beiden Aryldiazoniumsalze offensichtlich erwiesen ist, müssen wir erneut unterstreichen, dass unsere Schlüsse nur auf den analytisch erfassten Produkten basieren und dass die Ausbeute beim Benzoldiazoniumsalz sehr gering ist. Wir sind damit beschäftigt, die Konstitution der übrigen Reaktionsprodukte aufzuklären.

Für den Fall des *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalzes ist durch unsere Versuche jedoch erwiesen, dass rund zwei Drittel des Ausgangsproduktes *homolytisch* zerfallen; daraus

³⁾ Die Spuren jodhaltiger Produkte sind möglicherweise auf Diradikal-Kationen als metastabile Zwischenprodukte zurückzuführen, die als stark elektrophile Partikeln mit Jod reagieren könnten.

ergibt sich, dass die Schlüsse verschiedener Autoren [6], dass Aryldiazoniumfluoroborate nicht homolytisch zerfallen, nicht für alle Reaktionsbedingungen gültig sein können.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. G. MAKAROVA, M. K. MATVEEVA & E. A. GRIBCHENKO, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 1958, 1452 [Chem. Abstr. 53, 8057 d (1959)]; L. G. MAKAROVA & E. A. GRIBCHENKO, *ibid.* 1958, 693 [Chem. Abstr. 52, 20002 e (1958)]; A. N. NESMEYANOV, L. G. MAKAROVA & T. P. TOLSTAYA, *Tetrahedron* 7, 145 (1957); R. A. ABRAMOVITCH & J. G. SAHA, *Canad. J. Chemistry* 43, 3269 (1965).
- [2] R. A. ABRAMOVITCH & F. F. GADALLAH, *J. chem. Soc. B* 1968, 497.
- [3] H. ZOLLINGER, «Azo and Diazo Chemistry», S. 157, Interscience Publ., New York 1961.
- [4] G. S. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3737 (1950).
- [5] L. FRIEDMAN & J. F. CHLEBOWSKI, *J. org. Chemistry* 33, 1633, 1936 (1968).
- [6] H. MEERWEIN, G. DITTMAR, R. GÖLLNER, K. HAFNER, F. MENSCH & O. STEINFORT, *Chem. Ber.* 90, 841 (1957); K. G. RUTHERFORD & W. A. REDMOND, *J. org. Chemistry* 28, 568 (1963); A. N. NESMEYANOV, T. P. TOLSTAYA & I. N. LISICHKINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim.* 1968, 194 [Chem. Abstr. 69, 18736 d (1968)].

Errata

Helv. 49, 2186 (1966), Abh. Nr. 255 von C. A. GROB & R. A. WOHL, sollte der unterste Titel lauten: *2-Methyl-10-(p-nitrobenzoyloxy)-cis-decahydroisochinolin*, anstatt ...-trans-...; S. 2187, 4. Absatz sollte der Titel lauten: *2-Methyl-10-phthaloyloxy-cis-decahydroisochinolin-hydrochlorid*, anstatt ...-trans-...

Helv. 51, 1369 (1968), Abh. Nr. 151 von J. A. SABOZ, T. IIZUKA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER: Für die Verbindungen **5** und **6** stehen im zweiten bzw. im ersten Absatz z. T. irrtümliche Angaben, die durch die folgenden Daten zu ersetzen sind:

3-Oxo-4 α ,5 α -oxido-17 β -acetoxy- Δ^6 -androsten (5). $[\alpha]_D = -127^\circ$. NMR.: (u. a. letzte Zeile des Absatzes) 5,25/q/J = 2,5 und 11 + 6,22/q/J = $\sim 1,5$ und 11, CH-6 und -7.

3-Oxo-4 α ,5 α ;6 α ,7 α -dioxido-17 β -acetoxy-androsten (6). $[\alpha]_D = -70^\circ$.

Helv. 51, 1481 (1968), Abh. Nr. 168 von H. WYLER & J. CHIOVINI: In der Tabelle 1 sind die relativen Wanderungswerte von Tyrosin und Phenylalanin in der Papier-elektrophorese E_S in 0,1 F-Puffer je gleich -1,0 (statt wie gedruckt -0,1).
