

Abfallfreie Gas/Festkörper-Diazotierung mit Stickstoffdioxid und quantitative Triazensynthese ohne Flüssigphase

Gerd Kaupp und Andreas Herrmann

Oldenburg, Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität

Eingegangen am 9. Oktober bzw. 20. November 1996

Waste-Free Quantitative Gas/Solid Diazotation Using Nitrogen Dioxide and Triazene Synthesis, Both Avoiding Liquid Phases

Abstract. Solid diazonium nitrates (**2a–j**) are quantitatively obtained by reaction of crystalline anilines (**1a–j**) with gaseous nitrogen dioxide. Solid diazonium salts react quantitatively with dimethylamine to give the triazenes (**4a–j**). Wastes that are typical for the previous syntheses of these compounds in solution are avoided. Atomic force microscopic (AFM) investigations indicate long-range molecular movements due to

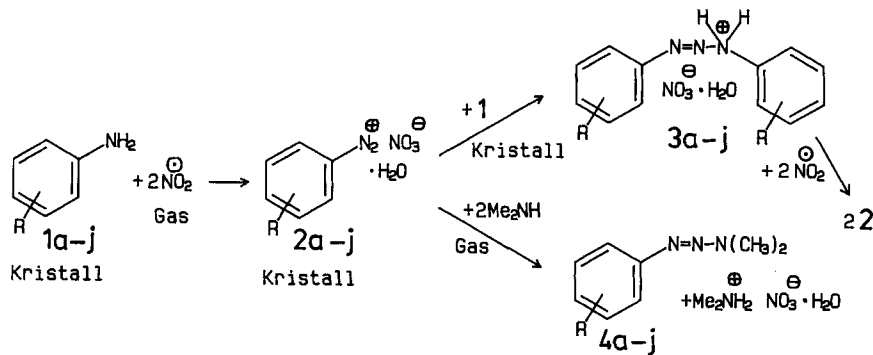
phase rebuilding. The features thus formed are related to the known crystal structures of the starting anilines. The diazotations run to completion, because, after accumulation of product molecules, phase transformation to give the product lattices leads to crystal disintegration and thus to formation of fresh surface over and over.

Die Diazotierung von Anilinderivaten gehört zu den ältesten synthetisch genutzten Reaktionen [1]. Die Labilität der entstehenden Diazoniumsalze hindert nicht deren industrielle Verwertung für Farbstoffsynthesen. Regelmäßig wird in saurer Lösung diazotiert. Wenn feste Diazoniumsalze gebraucht werden, fällt man diese üblicherweise als Tetrafluoroborate oder als Doppelsalze aus, es wurden aber auch zahlreiche kristalline Nitrate [2] mit definierten Schmelz- (oder meist) Zersetzungspunkten zwischen 90 und 190 °C (dabei in vielen Fällen Explosion) hergestellt. Bei all diesen Synthesen entstehen korrosive Abfälle mit organischen Verunreinigungen. Wir berichten nun über die abfallfreie Synthese fester Diazoniumnitrate durch quantitative Umsetzung kristalliner Anilinderivate mit gasförmigem NO₂ im Labormaßstab.

Läßt man auf die kristallinen Anilinderivate **1** langsam gasförmiges NO₂ einwirken, so entstehen bei 0 °C oder Raumtemperatur mit quantitativer Ausbeute die kristallinen Diazoniumnitrate **2** als Hydrate. Die Umsetzung darf nicht zu heftig verlaufen, um zwischenzeitliche Verflüssigung zu vermeiden, welche die Reaktion behindern würde. Die Reaktion läuft zumindest teilweise über gelbe Nebenprodukte, denen die naheliegende protonierte Aryltriazenstruktur **3** zuzuweisen ist. Für die intermediäre Bildung von **3** im Kristall

spricht in allen Fällen die räumliche Nähe der Nucleophile **1** zum sich mit deren Kristallgitter arrangierenden **2** (Phasenumbildung mit Molekülwanderungen) [15] und die vollständige Abreaktion mit NO₂ zu zwei Molekülen der Diazoniumnitrate **2**. Die Diazoniumsalze **2** sind stabil und können im Kühlschrank mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Sie explodieren aber auf kräftigen Schlag oder beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 100 °C. Dennoch ist die Handhabung der festen Diazoniumsalze **2a–j** unproblematisch, wenn scharfkantige Spatel oder Fritten sicherheitshalber vermieden werden. So können wie üblich (Achatmörser) KBr-Preßlinge für die IR-Spektroskopie hergestellt werden. Diese zeigen intensive N–N-Banden zwischen 2274 und 2295 cm⁻¹ sowie die Nitratbande bei 1384 cm⁻¹. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Tieffeldverschiebung des Signals des die Diazoniumgruppe tragenden Kohlenstoffatoms auf δ -Werte zwischen 113 und 119 ppm charakteristisch. Die Ausbeute läßt sich durch die Gewichtszunahme, aber auch durch Azokupplung mit β -Naphthol und Photometrie bestimmen. Beim Diazoniumsalz der Sulfanilsäure **2h** und bei **2i** (Zwitterionen) läßt sich die entstandene HNO₃ bei 5×10⁻⁴ Torr abpumpen.

Zur Diazotierung müssen insgesamt 2 Moleküle NO₂ an die Aminogruppe gelangen, und die kristalline Pha-



Tab. 1 Bei Raumtemperatur oder 0 °C quantitativ erhaltene kristalline Diazoniumnitrate **2** und Triazene **4**

2	R	F. (°C)	4	F. (°C)
a	4-COOH [3]	105 (expl.Zers.)	a	173,5 ([4] 176)
b	4-Br [5]	112 (expl.Zers.)	b	58–59 ([6] 58–60)
c	4-Cl [5]	106–107	c	55–56 ([6] 56–57)
d	4-NO ₂ ^a [7]	109–110	d	143 ([8] 144–145)
e	3-NO ₂ [5]	102 (expl.Zers.)	e	97,5 ([8] 99–100)
f	2-COOH [9]	107	f	118–120 ([10] 119–120)
g	4-CN	96	g	108 ([11] 112–113)
h	4-SO ₃ H ^b [12]	103 (expl.Zers.)	h	112 ([13])
i	2-SO ₃ H ^b [14]	106 ([14] 106)	i	134 ([13])
j	4-(4-C ₆ H ₄ NH ₂)	92 ^c)	j	172 ([11] 172)

^a) Die Ausbeute beträgt hier nur 92%, weil gegen Reaktionsende das Reaktionswasser nicht mehr von den Kristallen aufgenommen werden kann und sich ein störender Flüssigkeitsfilm darüberlegt ^b) Nach Entfernung von HNO₃ im Vakuum (Gewichtsverlust 280 mg) ^c) Bisdiazoniumsalz

se muß während der Reaktion mit weitreichenden Molekülwanderungen so umgebildet werden, daß die Reaktion bis zur Phasenumwandlung und zum anschließenden Kristallzerfall fortschreitet. AFM-Messungen zeigen auch in anderen Gas/Festkörper-Reaktionen [15–17], daß diese Dreistufigkeit effizient zur vollständigen Umsetzung führt. Bei **1h/2h** wurden die Phasenumbildung und die Phasenumwandlung auch mittels Synchrotron-Strahlung unter streifendem Einfall (GID) gesichert [18]. Die Kristallpackung von 4-Nitroanilin **1d** [19] unter dessen dominierender (100)-Fläche legt Schwierigkeiten beim Start der Kristallreaktion nahe. Abbildung 1 zeigt, daß die Moleküle **1d** in 4 Orientierungen 50° steil unter (100) stehen, wobei jede NH₂-Gruppe zwei Nitrogruppen als Nachbarn für Wasserstoffbrücken besitzt. Unter diesen Umständen scheinen auf (100) nur die an der Oberfläche befindlichen Aminogruppen diazotierbar, und die Reaktion sollte sofort zum Stillstand kommen, da ein Heraustreten von Molekülen unter Lösung der Wasserstoffbrücken nicht zu erwarten ist. Ein Fortschreiten der Reaktion ist nur im Sinne des Inselmechanismus [15, 16] vorstellbar, wenn die Reaktion an vereinzelt Nucleationszentren in tiefere Schichten gelangt, wodurch die Gasmoleküle von der Seite angreifen können und daraufhin die Molekülwanderungen (Massezunahme) nach außen stattfinden. Die AFM-Ergebnisse in Abbildung 2 belegen den Inselmechanismus: Es bildeten sich gitterkontrolliert (Pha-

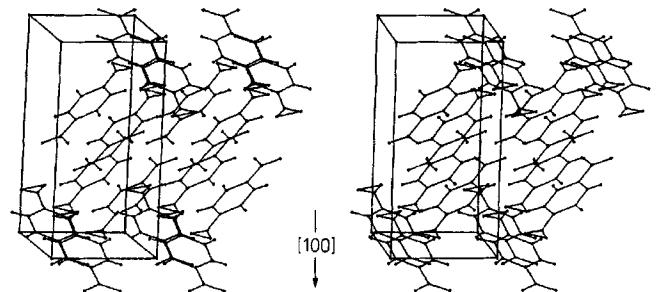


Abb. 1 Stereoskopische Packungsdarstellung von 4-Nitroanilin **1d** ($P2_1/n$) mit Blick auf (001) und obenliegender (100)-Fläche; das Modell wurde 10° um x und 10° um y gedreht, um hintereinanderliegende Moleküle aufzulösen; die NH₂-Gruppen sind als Dreieck dargestellt, um sie besser von den NO₂-Gruppen unterscheiden zu können.

senumbildung) [15–17] bis zu 300 nm hohe einzelstehende Inseln (Abb. 2b). Die kleinen Aufwachsungen der Ausgangsfläche sind nicht die Nucleationspunkte: Das Inselwachstum beginnt nicht gleichzeitig, wie die unterschiedlichen Höhen in Abb. 2b zeigen. Bei weiterer Reaktion (Abb. 2c) wachsen die Inseln zu flacheren massigen Hügeln zusammen, wenn das Produktgitter entsteht (Phasenumwandlung) [15–17], und danach zerfällt der Kristall.

Durch geeignete Kristallisation von **1d** lassen sich wirksame Startpunkte auf dessen (100)-Fläche erzeugen. So entstehen bei der schnellen Abkühlung wässri-

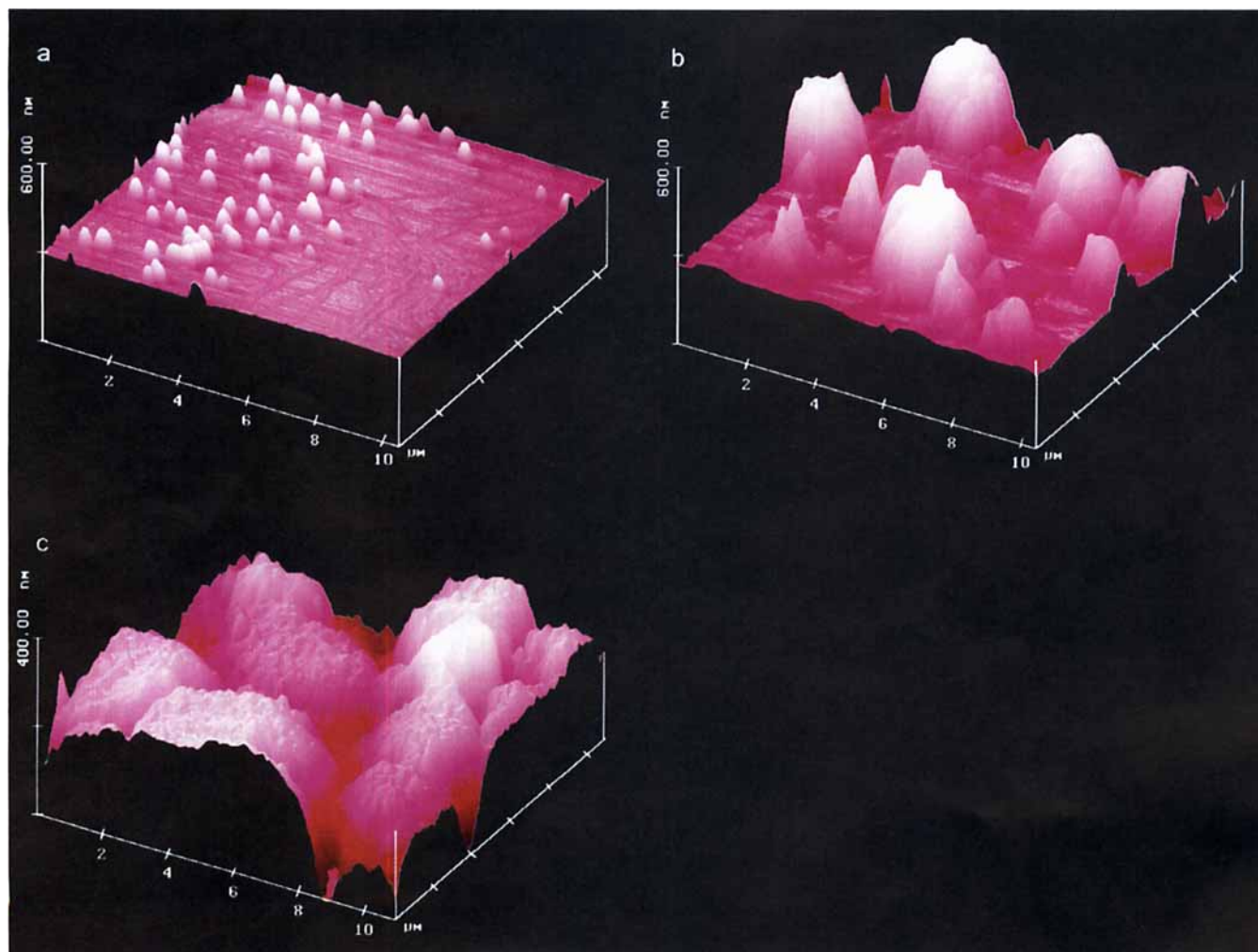


Abb. 2 AFM-Topographien von 4-Nitroanilin **1d** auf (100) (Plättchen aus heißem Wasser bei langsamer Abkühlung); a: frisch; b: nach Einwirkung von 0,6 ml NO_2 (0,3 bar); c: nach Einwirkung von 1,2 ml NO_2 .

ger gesättigter heißer Lösungen von **1d** Krater auf der Kristalloberfläche, und diese vermehren sich noch bei 12 h Alterung der Kristalle im Vakuum. Wie erwartet, verändert sich bei so präparierten Kristallen der Verlauf der Reaktion grundlegend. Die AFM-Bilder der Abbildung 3 zeigen, daß kleine „Vulkane“ nur an den „Kraterabhängen“ entstehen (Abb. 3b), wo die Reaktion ungehindert von der Seite der dort steil stehenden Moleküle einsetzen kann. Die „Vulkane“ wachsen dann ziemlich gleichförmig, um schließlich wieder abzuflachen, worauf der Kristall zerfällt. Diese Ergebnisse bestätigen die nachhaltige Wirkung von Packungseffekten im molekularen Maßstab, die, entsprechend dem neuen Konzept der Phasenumbildung [15–17], die weitreichenden Molekülwanderungen bestimmen: Die Kraterflächen in Abb. 3a ($10\text{--}20^\circ$ steil, $40\text{--}100$ nm tief) ändern den Reaktionsverlauf drastisch, wie die Unterschiede der Abb. 2 und 3 zeigen. Eine weitere Bestätigung des Phasenumbildungskonzepts ergibt sich aus AFM-Untersuchungen (nicht abgebildet) der Diazotierung von

1a (Prismen aus Ethanol) [17]. Die wasserstoffverbrückten Moleküle **1a** nehmen dort 8 verschiedene Orientierungen ein. Ihre langen Achsen sind nahezu parallel zu a oder c. Auf (101) von **1a** bilden sich also ungehindert Vulkane, weil alle Moleküle 71° geneigt parallel zur langen Achse liegen. Demgegenüber gibt es auf (10 $\bar{1}$) (die Moleküle stehen hier 71° steil auf ihrer langen Achse) unterschiedlich große, einzeln stehende Inseln (vgl. **1d**, Abb. 2c).

Die festen Diazoniumnitrate **2** sind Ausgangsstoffe für weitere Gas/Festkörpersynthesen, bei denen naturgemäß nur 1 Äquivalent HNO_3 gebunden werden muß. So entstehen bei ihrer Umsetzung mit gasförmigem Dimethylamin *quantitativ* die kristallinen Triazine **4** und kristallines Dimethylammoniumnitrat. Die neutralen Triazine **4** werden mit Essigsäureethylester aus dem Kristallgemisch herausgelöst, wobei nach dem Eindampfen jeweils 100% kristallines spektral- und schmelzpunktrees Material erhalten wird. Die Triazine **4h, i** fallen als Dimethylammoniumsalze an, wenn

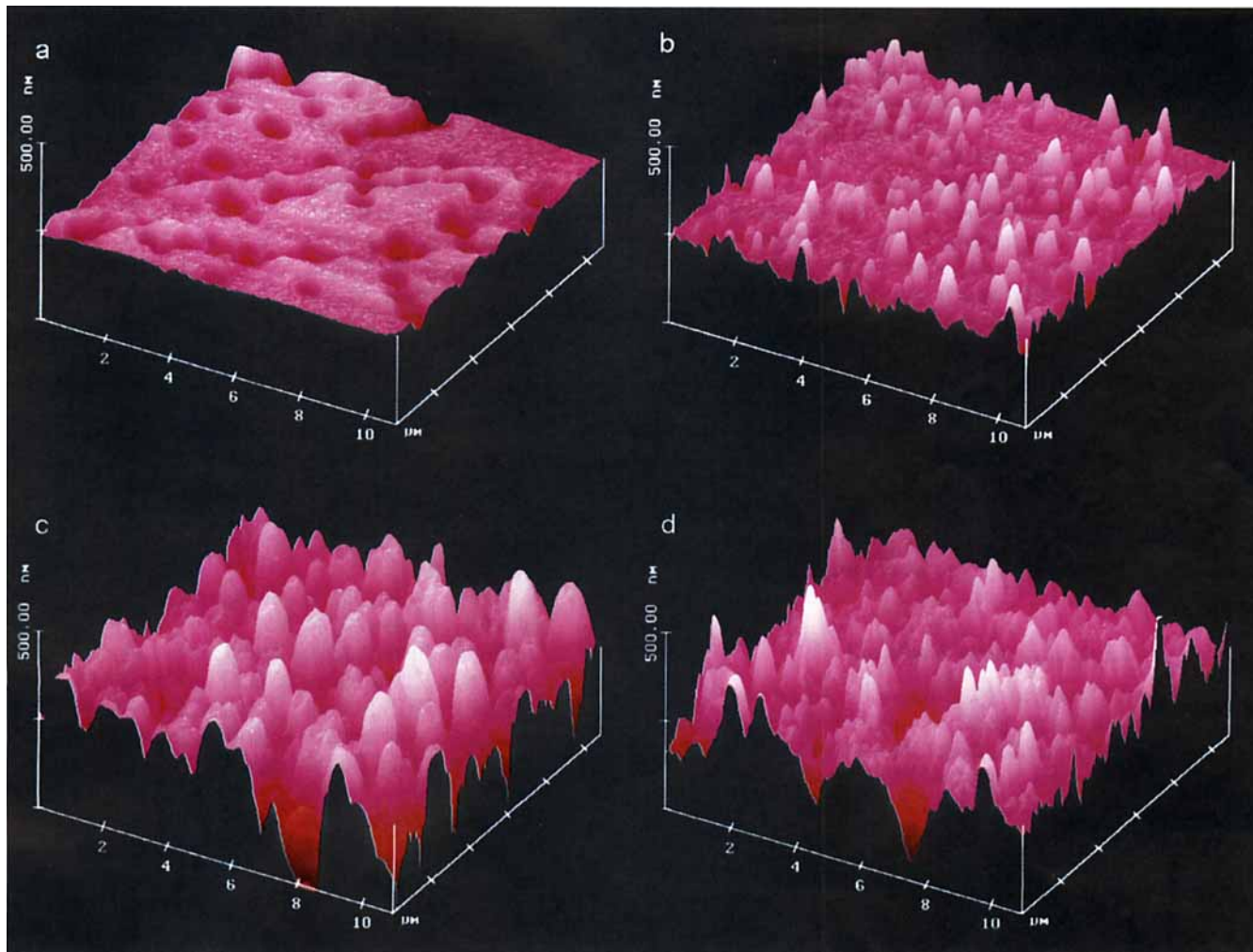


Abb. 3 AFM-Topographien von 4-Nitroanilin **1d** auf (100) (Plättchen aus heißem Wasser bei schneller Abkühlung); a: frisch mit Kratern; b: nach Einwirkung von 0,8 ml NO₂ (0,3 bar); c: nach Einwirkung von 1,6 ml NO₂; d: nach Einwirkung von 2,4 ml NO₂.

zuvor die HNO₃ abgedampft war. Auch kristallines 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat (Merck) läßt sich (nach Auswaschung unpolarer Verunreinigungen mit Essigester) mit Dimethylamin quantitativ zum Triazen **4d** und Dimethylammoniumtetrafluorborat umsetzen. Die Triazensynthesen müssen entsprechend der Vorschrift vorsichtig durchgeführt werden, damit die Reaktion nicht zu heftig wird, da eine Selbsterwärmung auf über 100 °C explosiv verlaufen könnte.

Die leicht erhältlichen Triazene **4** [20] eignen sich für chemische und für Inversions/Konformations-Studien (s. z.B. [21]). Sie sind durch N=N-Banden zwischen 1575 und 1599 cm⁻¹ charakterisiert. ¹H-, ¹³C-NMR- und 70 eV Massen-Spektren geben die zu erwartenden Signale.

Die abfallfrei zu gewinnenden kristallinen Diazoniumsalze eröffnen weitere Möglichkeiten ihrer Festkörperchemie. So gelingen beim Vermischen mit kristallinem β-Naphthol fest/fest-Azokupplungen ohne Lö-

sungsmittel und flüssige Phase, die auch mit AFM untersucht wurden [15]. Naheliegender erscheinen beschichtungstechnische Umsetzungen diazotierbarer Aminogruppen in trockenen Polymeroberflächen mit NO₂-Gas.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Zu AFM Untersuchungen und Abbildungen siehe [15–17]. NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Bruker WP 300 mit TMS als internem Standard, FT-IR-Spektren mit einem Modell 1720 und UV/VIS-Spektren mit einem Modell 551S, beide von Perkin Elmer, gemessen.

Synthese der Diazoniumsalze (2a–j)

2,0 mmol der festen Anilinderivate **1a–i** (bzw. 1,0 mmol **1j**) werden in einem 50 ml Rundkolben evakuiert, **1b–g** und **1j**

auf 0 °C gekühlt. Aus einem 150 ml Vorratsgefäß mit 460 mg (10 mmol) NO₂ läßt man das Gas durch einen Absperrhahn über eine Vakuumleitung in 5 kleinen Portionen zufließen, wobei jeweils die Entfärbung abgewartet wird. Dann wird der Überschuß des Gases zugelassen, um in 6 h zwischenzeitlich als gelbes Nebenprodukt gebildetes 1,3-Diaryltriazen vollständig in **2** zu überführen. Das überschüssige Gas wird in das Vorratsgefäß zurückkondensiert (77 K) und der Umsatz durch die Gewichtszunahme kontrolliert. Die Diazoniumsalze **2h**, **i** werden nach ihrer Synthese 12 h bei 5×10⁻⁴ Torr von HNO₃ und Hydratwasser befreit und liegen dann als Zwitterionen vor. Bei **2d** wird nicht umgesetztes **1d** mit Ethylacetat herausgewaschen. Auch falls die Ausgangsmaterialien **1** unpolare Verunreinigungen enthielten, empfiehlt sich an dieser Stelle deren Auswaschung mit Ethylacetat und Trocknung des festen Diazoniumsalzes im Vakuum.

Für die AFM-Untersuchungen werden die auf dem Scanner montierten Einkristalle (aus Wasser) bei abgenommenem Meßkopf mit Hilfe einer Spritze aus ca. 1 cm Abstand während ca. 1 min mit 30% NO₂ in Luft begast. Bis die erste von mindestens 10 AFM-Messungen läuft, vergehen 3–5 Minuten.

Analytische Kupplung mit β-Naphthol

Entsprechend [1] werden 0,100 mmol der frisch aus 0,1 n-HBF₄ Lösung mit NaBF₄ gefällten, im Hochvakuum getrockneten Tetrafluorborate **2a**, **b**, **d**, **f**, **h** in 50 ml Wasser gelöst. Man rührt 0,50 mmol β-Naphthol in 10 ml 2n-Natriumacetatlösung ein, verdünnt nach 1 h auf 1 l mit Wasser und spektroskopiert zur Bestimmung der Eichwerte in den langwelligen Absorptionsmaxima. Entsprechend werden die getrockneten Nitrate **2a**, **b**, **d**, **f**, **h** eingewogen, diazotiert und spektroskopiert.

Synthese der Triazene (4a–j)

0,70 mmol der Diazoniumnitrate **2a–i** (0,35 mmol **2j**) oder des mit EtOAc gewaschenen Tetrafluorborats von **2d** (Merck) werden in einem 250 ml Rundkolben evakuiert und bei Raumtemperatur (**4a**, **f**, **h**, **i**; **4d** aus dem Tetrafluorborat von **2d**) bzw. 0 °C (**4b**, **c**, **d**, **e**, **g**, **j**) langsam mit gasförmigem Dimethylamin versetzt. Dazu verbindet man einen evakuierten Kolben, der 70 mg (1,56 mmol) Dimethylamin enthält und auf 77 K gekühlt ist, durch Öffnen eines Verbindungshahns und entfernt den flüssigen Stickstoff (Schutzscheibe). Nach dem Auftauen wird überschüssiges Gas in den Vorratskolben zurückkondensiert, der quantitative Umsatz durch Wägung bestimmt, das Neutralprodukt mit trockenem fettfreiem Ethylacetat herausgewaschen, nach dem Eindampfen getrocknet und gewogen sowie die Reinheit von **4** durch Schmelzpunktbestimmung und Spektroskopie (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) sichergestellt.

Literatur

- [1] H. Zollinger, Diazo Chemistry I, VCH, Weinheim 1994; P. Griess, Liebigs Ann. Chem. **106** (1858) 123
- [2] z.B. D. L. Mattern, X. Chen, J. Org. Chem. **56** (1991) 5903; J. Rigaudy, M. Ahond, J. Barcelo, M.–H. Valt-

- Taphanel, Bull. Soc. Chim. Fr. 2 **1981**, 223; F. Effenberger, W. Kurtz, P. Fischer, Chem. Ber. **107** (1974) 1285; M. S. Pevzner, A. K. Dan'kov, I. N. Shokhor, A. G. Gal'orskaya, L. I. Bagal, Zh. Org. Khim. **8** (1972) 118; J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) **8** (1972) 119, Chem. Abstr. **76** (1972) 112474h; L. Horner, F. Huebennett, Justus Liebigs Ann. Chem. **579** (1953) 193; H. Lindemann, W. Wersel, Chem. Ber. **58** (1925) 1221; G. T. Morgan, D. Webster, J. Chem. Soc. **119** (1921) 1070
- [3] I. Remsen, R. O. Graham, Am. Chem. J. **11** (1889) 319
- [4] D. E. V. Wilman, P. M. Goddard, J. Med. Chem. **23** (1980) 1052
- [5] P. Griess, J. Chem. Soc. **20** (1867) 67
- [6] D. Farquhar, J. Benvenuto, J. Med. Chem. **27** (1984) 12
- [7] B. Houston, T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **47** (1925) 3017
- [8] J. Elks, D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1943**, 441
- [9] P. Griess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9** (1876) 1653
- [10] R. Gompper, E. Kutter, G. Seybold, Chem. Ber. **101** (1968) 2340
- [11] M. Mazza, G. Pagani, G. Calderara, L. Vicarini, Farmaco Ed. Sci. **29** (1974) 58
- [12] A. Schmitt, Justus Liebigs Ann. Chem. **234** (1866) 149
- [13] G. F. Kolar, Z. Naturforsch. B **27** (1972) 1183
- [14] C. F. Sellers, H. Suschitzky, J. Chem. Soc. C **1969**, 2139
- [15] G. Kaupp, Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol 8 (Hrsg. J. E. D. Davies) S. 381 ff., Elsevier, Oxford 1996
- [16] G. Kaupp, J. Schmeyers, Angew. Chem. **105** (1993) 1656; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32** (1993) 1587; J. Org. Chem. **60** (1995) 5494
- [17] G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, A. Herrmann, Labortrend 95, Fachzeitschrift für Labortechnik **26** (1995) 57; englische Übersetzung: im WWW bei <http://kaupp.chemie.uni-oldenburg.de>; G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **276** (1996) 315
- [18] A. Herrmann, G. Kaupp, T. Geue, U. Pietsch, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck
- [19] K. N. Trueblood, Acta Cryst. **14** (1961) 1009
- [20] Houben–Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/3, S. 697 ff., Thieme, Stuttgart 1965; The chemistry of diazonium and diazo groups, Part 1, S. Patai (Ed.), Wiley, Chichester 1978
- [21] T. Axenrod, P. Mangiaracina, P. S. Pregosin, Helv. Chim. Acta **59** (1976) 1655; M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, M. Feser, A. C. Oehlschlager, Tetrahedron **24** (1968) 3899; N. P. Marullo, C. B. Mayfield, F. H. Wagener, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 510

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Kaupp
Organische Chemie I
Universität Oldenburg
Postfach 2503
D-26111 Oldenburg