

UMSETZUNG AROMATISCH SUBSTITUIERTER DIAZOKETONE MIT BORFLUORID

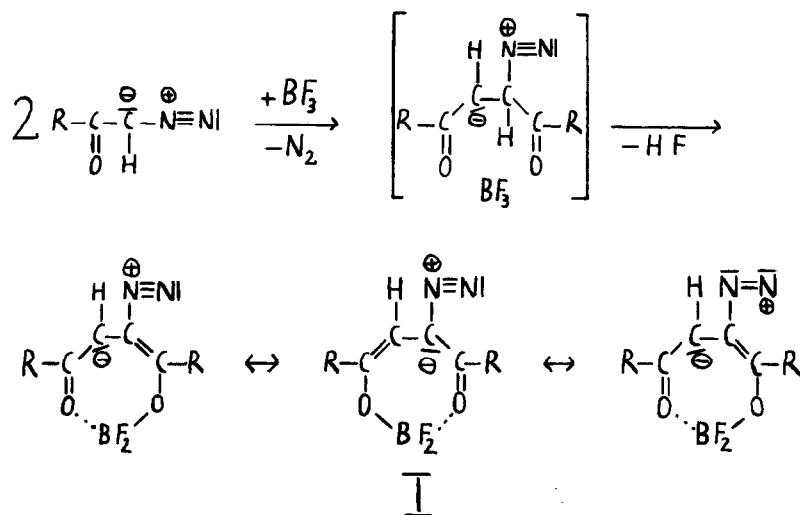
Walter Ried und Wolfgang Bodenstedt¹

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Received 22 February 1962)

BEI der Umsetzung von Benzoyl-diazomethan mit Borfluorid-Ätherat in Benzol erhielten Newman und Beal² keine definierten Reaktionsprodukte. Wir stellten fest, dass 2 Mol Benzoyl- oder β -Naphthoyl-diazomethan in absolutem Toluol mit Borfluorid-Ätherat unter Abspaltung von 1 Mol Diazostickstoff zu Verbindungen reagieren, die noch 1 Mol Diazostickstoff und komplex gebundenes BF_2 enthalten.

Das primär entstandene Dimere enolisiert und bildet mit BF_3 unter HF-Abspaltung die mesomeriestabilisierte Verbindung I:



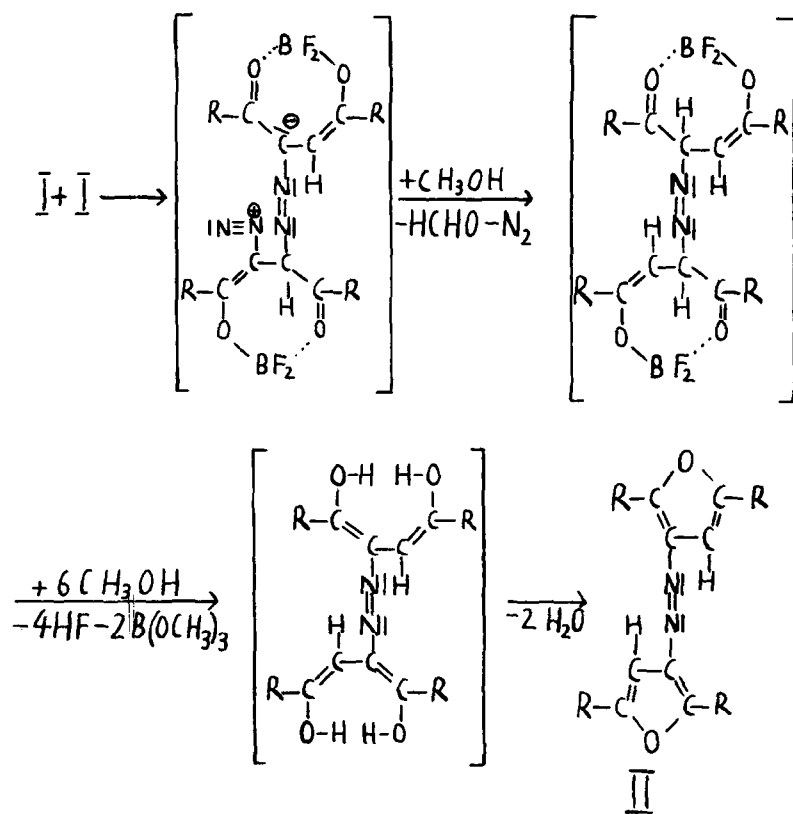
R : Phenyl bzw. β -Naphthyl

¹ W. Bodenstedt Diplomarbeit Universität Frankfurt/Main, 1962.

² Melvin S. Newman and Philip F. Beal, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5161 (1951).

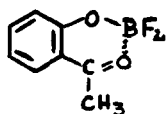
Ein Zusatz von Benzoylchlorid erhöht die Ausbeute an BF_2 -Komplex bei der Umsetzung von Benzoyl-diazomethan, hat aber auf die Umsetzung des β -Naphthoyl-diazomethans keinen Einfluss.

I kuppelt mit Phloroglucin in Aceton unter Zusatz von konz. Ammoniak zu einem roten Azofarbstoff. Mit sich selbst kuppelt I in alkoholischer Lösung gemäss folgendem Schema: Das entstehende Primärprodukt wird durch Alkohol in einer "P. Griess-Reaktion" unter N_2 -Abspaltung reduziert, das komplex gebundene BF_2 solvolysiert, und das entstehende Dienol unter Wasserabspaltung in tetrasubstituiertes Azofuran umgewandelt.



Die Umwandlung von I in II erfolgt durch zehnmütiges Erhitzen in Alkohol; Tetraaryl-azofuran kristallisiert in roten Nadeln aus. Der bei der "P. Griess-Reaktion" freiwerdende Stickstoff wurde volumetrisch gemessen, der entstehende Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen.

Die I.R.-Spektren der Verbindungen vom Typ I weisen die Diazoniumbande bei 2200 cm^{-1} auf sowie eine stark ausgeprägte Bandengruppe zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} , die in der gleichen Form bei α -Acetylphenol-Bordifluorid auftritt, welches zum Vergleich in Analogie zu den von Kästner³ beschriebenen Verbindungen synthetisiert wurde. Ausserdem zeigen die aus Benzoyl-diazomethan dargestellten Verbindungen I und II die für mono-substituierte



Benzolkerne typischen Banden bei 690 und 770 cm^{-1} , die aus β -Naphthoyl-diazomethan gewonnenen Verbindungen die für β -Naphthylverbindungen charakteristischen Banden bei 748 , 813 und 865 cm^{-1} .

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab für Tetraphenylazofuran 443 , der theoretische Wert beträgt 466 . Die Tabellen 1 und 2 bringen eine Übersicht über die Eigenschaften und Analysenergebnisse der Verbindungen.

TABELLE 1

BF₂-Komplexe und Azofurane

	Farbe	Schmp.	Ausbeute in %	
I	R=C ₆ H ₅	gelbe Nadeln	-	17,9
	R=C ₁₀ H ₇	rehbraunes Pulver	-	16,7
II	R=C ₆ H ₅	rote Nadeln	244°-245°	44,6
	R=C ₁₀ H ₇	dunkelrote Nadeln	310°0313°	55,8

³ D. Kästner, Dissertation Universität Marburg/Lahn, 1937.

Die Verbindungen vom Typ I besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlen langsam zwischen 120° und 200°. Die Analysenergebnisse lassen darauf schliessen, dass I mit einem Mol Wasser kristallisiert.

TABELLE 2

Analysenwerte der dargestellten Verbindungen

			C	H	N	F
I	R=C ₆ H ₅	gef.	57,78	3,47	8,45	10,74
		ber.	58,07	3,96	8,47	11,51
	R=C ₁₀ H ₇	gef.	66,3	3,75	6,8	
		ber.	67,0	3,98	6,5	
II	R=C ₆ H ₅	gef.	82,32	4,87	6,0	0
		ber.	82,30	4,72	6,0	0
	R=C ₁₀ H ₇	gef.	86,0	4,61	4,19	0
		ber.	86,46	4,54	4,20	0

Die Untersuchung der neuen BF₂-Komplexe wird in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Wir danken dem "Fonds der Chemie" für die Förderung dieser Arbeit, den Farbwerken Höchst AG und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung von Chemikalien bestens.