

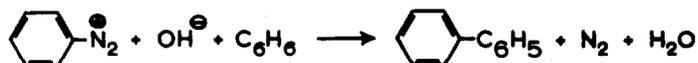
DER MECHANISMUS DER BACHMANN-GOMBERG REAKTION

Christoph Rüchardt und Ekkehard Merz

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 11 July 1964)

BEI der Phenylierung aromatischer Verbindungen nach der Methode von BACHMANN und GOMBERG<sup>1</sup> fügt man zum zweiphasigen Reaktionsmedium aus wäßriger Diazoniumsalz-Lösung und aromatischem Lösungsmittel langsam Natronlauge oder Natriumacetat.



Der Mechanismus dieser Reaktion<sup>2</sup> ist nicht gesichert, wir begannen deshalb eine kinetische Studie. Die Schwierigkeit, die Gasentwicklung einer heterogenen Reaktion zu kinetischen Messungen heranzuziehen wurde durch die Verwendung eines hochtourigen, in Kugellagern geführten Metallrührers und eines die Turbulenz fördernden Reaktionsgefäßes überwunden. Ab 2000 Umdrehungen pro Min. Rührgeschwindigkeit war die Stickstoffentwicklung unbeeinflusst von weiterer Erhöhung der Rührfrequenz. Alle Versuche wurden in gepufferten Lösungen unter Stickstoff mit der Rührfrequenz 3000/Min. ausgeführt. Zur Vermeidung von Metallkatalyse war der Rührstab mit Teflon überzogen.

Die Stickstoffentwicklung war während der ersten 60 %

der Reaktion gut reproduzierbar. Beim Auftragen nach dem Gesetz der zweiten Ordnung in Diazoniumsalz wurde bis über 60 % eine Gerade gefunden. Da bei den sehr schnellen Reaktionen (s.unten) die Abweichungen größer waren, verwendeten wir zur Festlegung der RG die Zeit, während der die Hälfte des Stickstoffs freigesetzt war ("Halbwertszeit").

Die pH-Abhängigkeit der GOMBERG-Reaktion (Tab.1) zeigt, daß die Geschwindigkeit bei dem pH, der dem  $pK_a$  des Diazonium-Diazotat Gleichgewichtes<sup>3</sup> entspricht ( $pK_a=11.9$ )<sup>3</sup> am größten ist. Trotz sehr kurzer Reaktionszeiten sind die Ausbeuten an Biphenyl höher als sie mit den üblichen, langwierigen Arbeitsvorschriften erreicht wurden<sup>1</sup>.

TABELLE 1

GOMBERG-Reaktion von 500 mg (0.044 Mol/l) Benzoldiazoniumchlorid in 80 ccm Puffer unter Zusatz von 80 ccm Benzol bei 20°C.

Zahl der Versuche	pH	% N <sub>2</sub>	% Biphenyl	"Halbwertszeit" (Min.)
2	12.0	53;54	36;37	1.4;1.6
4	10.5	80-84	34-40	23-25
2	8.5	65;71	20;26	87;95
1	6.5	55	19	132

Tab.2 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der GOMBERG-Reaktion bei pH 12.0. Die "Halbwertszeit" nimmt mit der Verdünnung stark zu, Biphenyl- und Stickstoffausbeute sind wenig verändert.

TABELLE 2

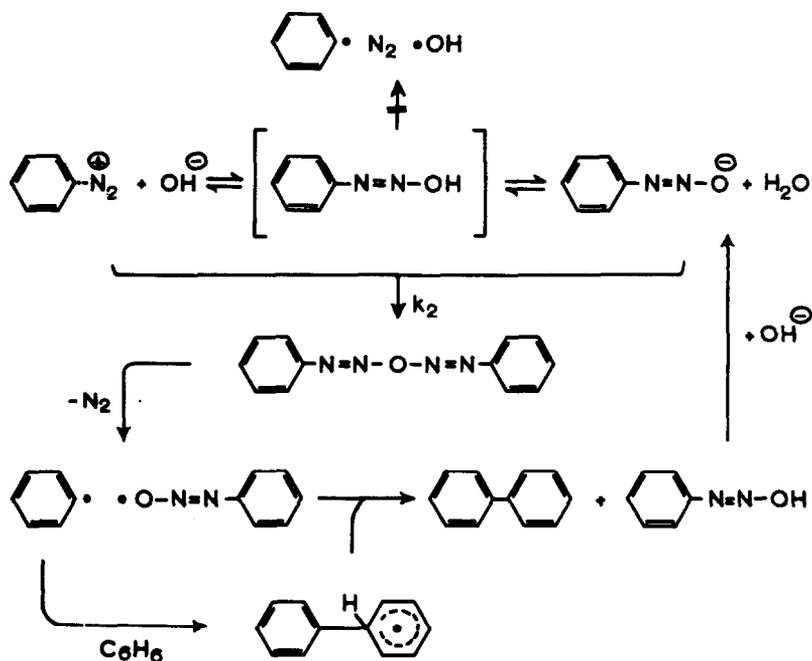
Konzentrationsabhängigkeit der GOMBERG-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid bei pH 12.0 und 20°C in gleichen Vol. Puffer und Benzol.

Zahl der Versuche	Konz. mMol/l	% N <sub>2</sub>	% Biphenyl	"Halbwertszeit" (Min.)
2	178	86;87	37;39	0.53
2	89.0	81	38	0.73;0.93
2	44.5	53;54	36;37	1.4;1.6
2	22.2	76;88	47;47	2.3;2.8
2	11.1	81;93	40;49	7.0;8.1

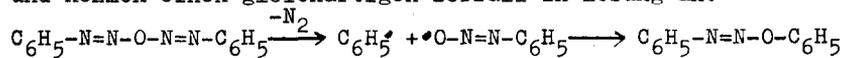
Aus der Konzentrationsabhängigkeit der "Halbwertszeit" errechnet sich mit Hilfe der Gl. (1)<sup>4</sup> die Reaktionsordnung  $n \approx 2$ .

$$\text{Gl. (1) } \log t_{1/2} = \log f(n,k) - (n-1) \log a$$

Dieses Ergebnis ist mit dem derzeit angenommenen Mechanismus<sup>2</sup>, gemäß dem im Alkalischen gebildetes Diazohydroxyd in der organischen Phase homolytisch zerfällt, nicht vereinbar. Die Ergebnisse lassen sich jedoch zwanglos durch die Annahme deuten, daß der RG bestimmenden Bildung von Diazoanhydriden<sup>5</sup> deren rascher Zerfall in der organischen Phase folgt. Diazoanhydride<sup>5</sup> wurden bereits von BAMBERGER isoliert aber erst von Th.KAUFFMANN<sup>5a</sup> in ihrer Zusammensetzung als kovalente Verbindungen gesichert. Sie lassen sich nur als Feststoff untersuchen und zerfallen beim Lösen in aromatischen Lösungsmitteln explosionsartig unter Stickstoff- und Biarylbildung. Selbst in festem Zustand spalten sie bei 20° langsam Stickstoff ab und gehen dabei quantitativ in



Diazoäther über. Wir bevorzugen hierfür eine radikalische Fragmentierung und Rekombination der Radikale im Kristall\* und nehmen einen gleichartigen Zerfall in Lösung an.



\*Die von KAUFFMANN<sup>5a</sup> vorgeschlagene synchrone cis-Eliminierung ist als aromatische Substitution ohne Analogie

Die geforderten Diazo-oxy-Radikale sollten relativ stabil sein\*\*, was z.Zt. experimentell untersucht wird.

Die Diazoanhydrid-Zwischenstufe ließ sich durch einen Kreuzversuch sichern (Tab.3). Die GOMBERG-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid und p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid wurde getrennt bei pH 8.5 durchgeführt und nach 50 sec. durch Ansäuern gestoppt. Der geringe Umsatz der unsubstituierten Verbindung ist damit im Einklang, daß bei diesem pH noch fast kein Diazotat im Gleichgewicht vorliegt, während das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ( $pK_a$  des Diazotat-Gleichgewichtes = 9.44)<sup>3</sup> schon teilweise in das Diazotat übergeht und daher rascher reagierte. Die höchsten Ausbeuten an Stickstoff, Biphenyl und p-Nitrobiphenyl entstanden aber beim Mischversuch was nur durch Bildung und Zerfall gemischter Diazoanhydride erklärbar ist.

TABELLE 3

GOMBERG-Reaktion eines Diazoniumsalz-( $Ar-N_2^+Cl^-$ ) Gemisches in 80 ccm Puffer und 80 ccm Benzol bei pH 8.5 und 20°C.

Ar = $C_6H_5$ mMol	Ar=p- $NO_2C_6H_4$ mMol	Zeit (sec)	mMol $N_2$	mMol Biphenyl	mMol p-Nitro- biphenyl
10	-	50	0.086	0.015	-
10	1	50	0.822	0.116	0.547
-	1	50	0.470	-	0.401

\*\*N-O-Radikale sind notorisch stabil<sup>6</sup>, zusätzlich besteht allyl- und benzylartige Mesomerie.

Wir haben experimentelle Ergebnisse<sup>7</sup> die auch eine Modifikation des Zerfallsmechanismus der Nitroso-acylarylamine<sup>8</sup> fordern und mit der Homolyse der intermediär gebildeten Diazoester in Stickstoff, Phenyl- und Acyloxy-Radikale im Widerspruch sind. Wir nehmen auch hier Bildung und Zerfall von Diazoanhydriden als möglichen Reaktionsweg an.

Herrn Prof.Dr.R.HUISGEN danken wir für eine Diskussion und die freundliche Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Prof.Dr.S.HÜNIG für die Anregung des Kreuzversuches. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung.

#### Literaturstellen:

- 1 W.E.BACHMANN u. R.A.HOFFMANN, Organic Reactions Bd. II, S. 224 (1944)
- 2 CH.WALLING, Free Radicals in Solution, S. 519, John Wiley, New York (1957)
- 3 s.bei H.ZOLLINGER, Diazo and Azo Chemistry, S. 47, Interscience Publ., New York (1961)
- 4 A.A.FROST u. R.G.PEARSON, Kinetics and Mechanism, S. 41, John Wiley, New York (1956)
- 5 Letzte Literaturstellen: a) TH.KAUFFMANN, H.O.FRIESTAD u. H.HENKLER, Liebigs Ann.Chem., 634, 64 (1960);  
b) E.MÜLLER u. H.HESSE, Chem.Ber. 95, 1255 (1962)
- 6 s.z.B. J.W.LINNET, J.Amer.chem.Soc. 83, 2650 (1961);  
A.K.HOFFMANN u. A.T.HENDERSON ibid. 4672;  
M.B.NEIMAN, E.G.RONTZANZEV u. Y.G.MAMEDOVA, Nature 200, 256 (1963);  
TH.KAUFFMANN u. S.M.HAGE, Angew.Chem. 75, 295 (1963);  
H.LEMAIRE, A.RASSAT u. A.M.RAVET, Bull.Soc.chim.France 1963, 1980
- 7 C.RÜCHARDT u. B.FREUDENBERG, unveröffentlichte Ergebnisse
- 8 Letzte Literaturstellen: D.H.HEY u. M.J.PERKINS, Tetrahedron Letters 1963, 445;  
E.L.BLIEL, M.EBERHARDT u. O.SIMOMURA, Tetrahedron Letters 1962, 749.