

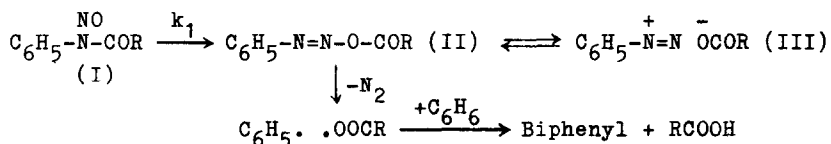
DER THERMISCHE ZERFALL VON NITROSO-ACYLARYLAMINEN

Christoph Rüdhardt und Bertram Freudenberg

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 13 October 1964)

DER thermische Zerfall von Nitroso-acetanilid I ($R=CH_3$) wird durch RG-bestimmende Isomerisierung zum Diazoacetat II ($R=CH_3$) eingeleitet. II steht einerseits mit dem Diazonium-acetat-Ionenpaar III im Gleichgewicht, andererseits soll es in rascher Folgereaktion in N_2 , Phenyl- und Acetoxyradikal zerfallen¹⁾.



Die ausbleibende CO_2 -Entwicklung wurde durch eine Käfigreaktion gedeutet³⁾ was sich jedoch jüngst widerlegen ließ^{1c)}.

Wegen dieser und anderer nicht mit dem angenommenen Mechanismus übereinstimmender Ergebnisse⁴⁾ untersuchten wir den Zerfall von Nitroso-acylaniliden I, deren Acyloxyradikale wesentlich leichter, wahrscheinlich sogar ohne nennenswerte Aktivierungsenergie decarboxylieren müßten⁵⁾. Die Ergebnisse der Tab. 1 zeigen, daß dennoch nur 0.3-6.7 % CO_2 entbunden wurden. Phenyl-acetoxy⁶⁾, Phenoxy-acetoxy⁷⁾ und Äthoxyoxalyloxyradikale⁸⁾ sollten unmeßbar rasch decarboxylieren,

TABELLE 1

Thermische Zersetzung von R-CO-N(NO)-C₆H₅ in Benzol bei 25°.

R	Konz. (Mol/l)	% N ₂	% CO ₂	% Biphenyl
CH ₃ -	0.100	90-95	0.3	65
C ₆ H ₅ CH ₂ -	0.100	80-85	3.4-6.1	55-58
C ₆ H ₅ OCH ₂ -	0.106	97	2.8-3.3	64-72
C ₂ H ₅ O-CO-	0.085	71-75	5.9-6.7	64-67

da die tert.-Butylperester der entsprechenden Säuren⁶⁻⁸⁾ bis zu 10⁴ mal rascher als tert.-Butylperacetat⁶⁾ thermolysieren. Die CO₂-Ausbeute von I (R=C₆H₅CH₂-) schwankt in Abhängigkeit von der Konzentration als auch vom Lösungsmittel zwischen 2 und 13 %. Zusatz von Säureanhydriden erhöht die CO₂-Bildung beträchtlich⁹⁾, s. Tab. 2.

TABELLE 2

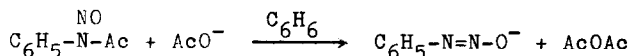
Zerfall von 0.099 Mol/l I (R=CH₃) in Benzol bei 25° in Gegenwart von 0.885 Mol/l (RCO)₂O.

R	% CO ₂	R	% CO ₂
CH ₃ -	1.3; 2.9	(CH ₃) ₂ CH-	5.2; 6.3
C ₆ H ₅ CH ₂ -	20.4; 22.4	(C ₆ H ₅) ₂ CH-	24.1

Wir betrachten diese Ergebnisse als überzeugendes Argument dafür, daß der Hauptweg des Zerfalls aromatischer Diazoester nicht über Acyloxyradikale verläuft.

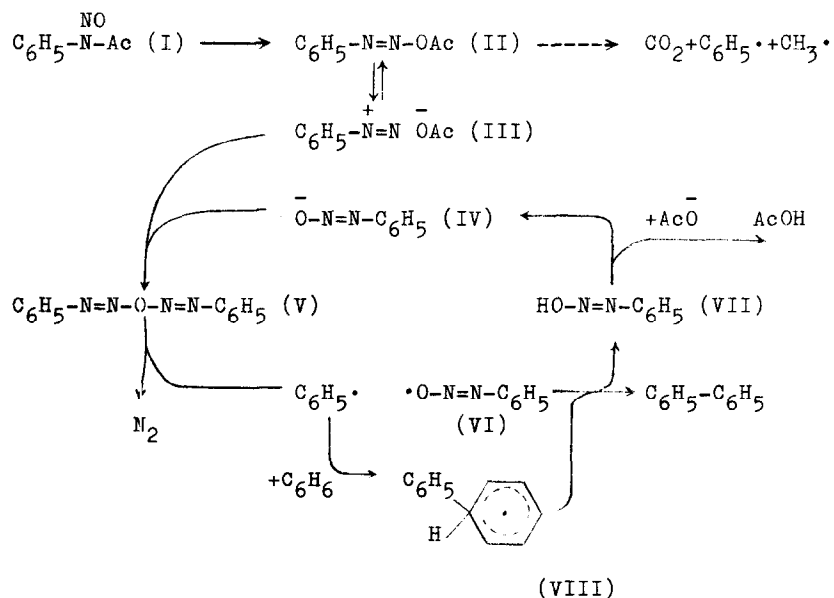
Die Kinetik der Stickstoff-Freisetzung aus I ($R=CH_3$) in Benzol folgte nur dann der 1. Ordnung, wenn die Anfangskonzentration kleiner als 0.01 Mol/l war. Zusatz von Styrol war unter diesen Bedingungen ohne Einfluß. Die RG-Konstante ($1.84 \times 10^{-4}/\text{sec}$ bei 25.0°) stimmte mit den in der Literatur angegebenen, spektroskopisch oder gravimetrisch bestimmten Werten überein¹⁰⁾. Bei höherer Konzentration blieb die RG-Konstante am Anfang gleich, sie sank aber im Laufe der Reaktion rasch ab. Dies wird vermutlich durch die allmählich freigesetzte Essigsäure verursacht¹¹⁾. Die N_2 -Freisetzung war dann auch schlecht reproduzierbar. Bei der Zersetzung in CCl_4 entweicht der Stickstoff nur sehr langsam innerhalb mehrerer Tage und es scheidet sich ein dicker Niederschlag von Benzoldiazoniumchlorid ab. Unter den Reaktionsprodukten in $CHCl_3$ und CCl_4 fehlt Hexachloräthan¹²⁾. Der derzeit angenommene Mechanismus vermag nicht zu erklären, warum der Zerfall von I spezifisch vom Lösungsmittel beeinflusst wird und warum die Kinetik so leicht gestört wird. Wir schlagen daher folgenden Mechanismus vor, der u. E. allen experimentellen Ergebnissen^{4,7,8)} gerecht wird.

Nach der RG-bestimmenden 1.3-Umlagerung und Ionisation zu III beginnt eine Reaktionskette, die durch den Angriff eines Acetations an I gestartet wird:



Nitroso-acylanilide sind als Acylierungsmittel den Säureanhydriden vergleichbar¹⁰⁾; die Basizität des Acetations ist im unpolaren Lösungsmittel sicher stark erhöht. SUSCHITZKY

wies nach, daß sogar Fluoridionen auf diesem Weg Acylfluoride bilden¹³⁾. Bei der Zersetzung von I (R=CH₃) in Benzol-Styrol (10:1) war Acetanhydrid in geringer Menge nachweisbar. Aus I (R=p-Cl-C₆H₄-) bildeten sich in CCl₄ etwa 20 % p-Chlorbenzoesäureanhydrid¹⁴⁾.



Diazotat- und Diazoniumion (IV und III) koppeln zum Diazoanhydrid V, dessen Zerfall wie bei der GOMBERG-Reaktion¹⁵⁾ Phenyl- und Diazotat-Radikal VI liefert. Über das Diazohydroxyd VII wird das kettentragende Diazotation IV zurückgebildet. Von allen Kettenschritten ist bekannt, daß sie in inertem Lösungsmittel sehr rasch ablaufen.

Nach diesem Mechanismus erwartet man keine CO_2 -Bildung und keine Acetoxy-Endgruppen in Polymeren⁴⁾. Die Inhibition durch Carbonsäuren läßt sich durch Solvatation der Acetat-ionen und damit verbundene Hemmung des Kettenstarts oder durch Verschiebung des Diazotat-Diazoniumion Gleichgewichtes deuten. In Anwesenheit von Säureanhydriden wird die Startreaktion umgekehrt und die mit CO_2 -Bildung verbundene Homolyse des Diazoesters gewinnt an Bedeutung. Wenn die geforderten Diazotat-Radikale relativ stabil sind¹⁵⁾ ist es nicht erstaunlich, daß bei Phenylierungen mit I bzw. nach der GOMBERG-Reaktion keine Dimeren bzw. Disproportionierungsprodukte der Aryl-cyclohexadienylradikale VIII nachweisbar waren^{3,16,1a)}.

Als man den Zerfall von I (400 mg/3 ccm) in Benzol im Magnetfeld eines AEG ESR-Spektrometers durchführte, beobachtete man während der ganzen Reaktion ein intensives Triplett (Kopplungskonstante 11.7 Oersted) zwischen 3331.0 und 3368.5 Oersted, von dem jede Linie in mindestens 14 Linien im Abstand von 0.9 Oersted feinaufgespalten war. Dieses Spektrum entspricht dem für das Diazotat-Radikal erwarteten, wenn das einzelne Elektron, wie bei anderen NO-Radikalen⁷⁾ sich im wesentlichen auf dem Stickstoff der NO-Gruppe aufhält. Auch die Kopplungskonstanten sind von der erwarteten Größenordnung¹⁷⁾.

Die weitere Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus und die Untersuchung der während des Zerfalls von I auftretenden ESR-Signale wird bearbeitet. Ebenso versuchen wir Diazotat-Radikale VI auf unabhängigem Wege zu erzeugen.

Herrn Professor Dr.R.HUISGEN danken wir für anregende Diskussionen und die Förderung der Arbeit, Herrn Professor Dr.H.ZIMMERMANN, Herrn Dr.H.BAUMGÄRTEL und Herrn Dipl.-Chem. KCH.SCHILFFARTH für die Aufnahme des ESR-Spektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser besonderer Dank für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literaturstellen:

- 1 Letzte Lit.Stellen: a) D.H.HEY u. M.J.PERKINS, Tetrahedron Letters 1963, 445; b) D.B.DENNEY, N.E.GERSHAM u. A.APPEL-BAUM, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3181 (1964)²; c) E.L.ELIEL u. J.G.SAHA, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3581 (1964).
- 2 Das beim Zerfall von I in Äther gefundene 1-Äthoxy-äthylacetat fordert keinen induzierten Zerfall, es ist als Produkt der reduktiven Desaminierung des Diazoniumions durch Äther deutbar. s. H.MEERWEIN, H.ALLENDÖRFER, P.BEEKMANN, FR.KUNERT, H.MORSCHER, F.PAWELLEK u. KL.WUNDERLICH, Angew. Chem. 70, 211 (1958).
- 3 E.L.ELIEL, M.EBERHARDT, O.SIMAMURA u. S.MEYERSON, Tetrahedron Letters 1962, 749.
- 4 s.z.B. C.RÜCHARDT, B.FREUDENBERG u. E.MERZ, Abstracts of Papers of the International Symposium on Organic Reaction Mechanisms, Cork, Ireland, 20-25. Juli 1964, S. 28.
- 5 s. M.SZWARC in J.O.EDWARDS, Peroxide Reaction Mechanisms, S. 165, Interscience Publishers, New York-London (1962).
- 6 P.D.BARTLETT u. R.R.HIATT, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1398 (1958).
- 7 C.RÜCHARDT, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 P.D.BARTLETT u. R.E.PINCOCK, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1769 (1960).
- 9 s.a. W.A.WATERS, J.Chem.Soc. (London) 1937, 113; O.EHRMANN, Dissertation, Universität München 1953.
- 10 R.HUISGEN, Liebigs Ann.Chem. 573, 163 (1951).
- 11 R.HUISGEN, Liebigs Ann.Chem. 574, 184 (1951).
- 12 D.H.HEY u. J.PETERS, J.Chem.Soc. (London) 1960, 79; W.S.GRIEVE u. D.H.HEY, J.Chem.Soc. (London) 1934, 1797.
- 13 P.MILES u. H.SUSCHITZKY, Tetrahedron 18, 1369 (1962).
- 14 Privatmitteilung von Herrn Prof.Dr.J.I.G.CADCGAN.
- 15 C.RÜCHARDT u. E.MERZ, Tetrahedron Letters 1964, 2431
- 16 R.A.ABRAMOVITCH u.J.G.SAHA, J.Chem.Soc.(London) 1964, 2175.
- 17 s. M.C.R.SYMONS in V.GOLD, Advances in Physical Organic Chemistry Bd. I, S. 313, Academic Press, London (1963).