

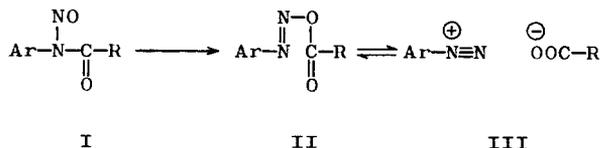
DER DIREKTE NACHWEIS EINES AROMATISCHEN DIAZONIUM-CARBOXYLATS
ALS ZWISCHENSTUFE DES NITROSO-ACYL-ARYLAMIN-ZERFALLS.

Christoph Rüchardt, Chuan-Cheng Tan u. Bertram Freudenberg

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 1 June 1968; received in UK for publication 17 June 1968)

Als zentrale Zwischenstufen der Thermolyse von Nitroso-acyl-aryl-
aminen I wurden Aryldiazoester II¹⁾ und neuerdings Aryldiazonium-carboxy-
late III²⁾ auf Grund der Kinetik und Abfangversuche postuliert. Eine direkte
Isolierung dieser Zwischenstufen gelang bisher nicht.



Man nimmt heute an, daß der Nitrosoacetanilid-Zerfall in einer Ketten-
reaktion unter Beteiligung des aromatischen Lösungsmittels^{2a)} erfolgt, wobei
der Radikalgenerator durch Kupplung aus Diazoniumion und einem Diazotati-
on^{2a,2c,3)} oder wahrscheinlicher einem N-Hydroxy-N'-acyl-N'-diarylhydra-
zin⁴⁾ erzeugt wird. Wir beschreiben den ersten direkten Nachweis einer Di-
azoniumsalz-Zwischenverbindung bei dieser Reaktion.

Die Isolierung und Identifizierung des explosiven Benzoldiazonium-p-
chlor-benzoats III (Ar = C₆H₅, R = 4-Cl-C₆H₄) gelingt bei der Isomerisie-
rung von N-Nitroso-p-chlorbenzanilid I (Ar = C₆H₅, R = 4-Cl-C₆H₄) in CCl₄-
Suspension bei Raumtemperatur⁵⁾.

7.00 g (30.2 mmol) fein kristallines p-Chlorbenzanilid werden in 75 ccm
Eisessig und 45 ccm Acetanhydrid 90 Min. bei 0° mit nitrosen Gasen und Luft
nitrosiert. Die dunkelgrüne Lösung wird mit 400 ccm Eiswasser hydrolysiert,
die ausgefallene Nitrosoverbindung mit Eiswasser und n-NaHCO₃-Lösung von
Eisessig und p-Chlorbenzoesäure befreit und über P₂O₅ getrocknet.

4.57 g (17.5 mmol, 58%). IR(Nujol: 1705(s), 1525(s), 1210(m); keine NH- oder COOH-Absorption.

$C_{13}H_9ClN_2O_2$ (260.7)	Ber.:	C	59.90	H	3.48	N	10.75
	Gef.:	C	59.78	H	3.58	N	10.39

395 mg der Nitrosoverbindung bildeten in Methanol mit β -Naphthol 380 mg (101%) 1-Benzolazo- β -naphthol mit Schmp. 124-129° (Lit.⁶⁾ 134°).

3.00 g (11.5 mmol) gelbe Nitrosoverbindung isomerisieren ohne nennenswerte N_2 -Bildung in 50 ccm CCl_4 -Suspension innerhalb 30 Min. bei Raumtemperatur zu 2.53 g (84%) hellbraunen explosiven glänzenden Kristallen aus Benzol-diazonium-p-chlorbenzoat III (Ar = C_6H_5 , R = 4-Cl- C_6H_4). Aus der Mutterlauge können etwa 12% p-Chlorbenzoesäureanhydrid⁷⁾ und 1% Chlorbenzol isoliert werden. Im IR-Spektrum fehlen die typischen Banden der Nitrosoverbindung, die scharfe Bande der Diazoniumgruppe bei 2290/cm ist stark ausgeprägt.

$C_{13}H_9ClN_2O_2$ (260.7)	Ber.:	C	59.90	H	3.48	N	10.75
	Gef.:	C	59.36	H	3.78	N	10.78

300 mg des Diazoniumsalzes bildeten mit β -Naphthol in Methanol 280 mg (98%) 1-Benzolazo- β -naphthol mit Schmp. 125-130°.

Unterläßt man bei der Bereitung der Nitrosoverbindung die Bicarbonatwäsche, so sind Nitrosoverbindung und Diazoniumsalz von p-Chlorbenzoesäure verunreinigt.

Während die Thermolyse der Nitrosoverbindung in Benzol der 1. Ordnung folgt ($t_{1/2}^{25^\circ} = 4.8$ Min; 65-80% N_2 , 65-83% p-Chlorbenzoesäure, 65-70% Biphenyl), zerfällt das Diazoniumsalz wesentlich langsamer und nicht nach der 1. Ordnung (55-76% N_2 , 66-89% p-Chlorbenzoesäure, 33-52% Biphenyl). Die Natur des Radikalgenerators unter diesen Bedingungen ist noch nicht geklärt. In CCl_4 mit Tetracyclon bei 65-70° entstehen aus Nitrosoverbindung und Diazoniumsalz in gleicher Ausbeute (46%) Tetraphenyl-naphthalin⁷⁾.

Wir nehmen an, daß die Isolierbarkeit des Benzoldiazonium-p-chlorbenzoats durch die fehlende Beteiligung⁸⁾ des CCl_4 an der radikalischen Zerfallskette²⁻⁴⁾, die hohe Isomerisierungsgeschwindigkeit der Nitrosoverbindung und die Schwerlöslichkeit des Salzes verursacht ist. Auch beim Behandeln von Nitroso-acetanilid, Nitroso-benzanilid und Nitroso-p-nitrobenzanilid mit CCl_4 bei 20° entstehen Diazoniumsalze (IR), deren Isolierung versucht wird. Das Diazoniumsalz III ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) darf auch als Zwischenstufe der Tetraphenylnaphthalin-Bildung betrachtet werden⁷⁾, da Nitrosoverbindung und Diazoniumsalz die gleiche Ausbeute des Addukts liefern und die Bildungsgeschwindigkeit des Diazoniumsalzes größer ist als die seiner Zersetzung. Die Isolierung des Diazoniumsalzes in guter Ausbeute legt nahe, daß das Gleichgewicht $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) auch im unpolaren Solvens auf der ionisierten Seite III liegt^{2a)}.

Dank schulden wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. W. Lüttke für eine wertvolle Diskussion und Herrn H. Schulz sowie Frau M. Schwarz für die Ausführung der Analysen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R.Huisgen u. H.Horeld, Liebigs Ann. Chem. 562, 137 (1949)
R.Huisgen u. C.Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 21 (1957)
und weitere Veröffentlichungen aus dieser Reihe.
- 2) a) C.Rüchardt u. B.Freudenberg, Tetrahedron Letters 1964, 3623
b) H.Suschitzky, Angew. Chem. 79, 636 (1967)
c) C.Rüchardt u. E.Merz, Tetrahedron Letters 1964, 2431
- 3) G.Binsch, E.Merz u. C.Rüchardt, Chem. Ber. 100, 247 (1967)
- 4) G.R.Chalford u. M.J.Perkin, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3054 (1967)
- 5) s.a. C.Rüchardt, Angew. Chem. 77, 874 (1965)
- 6) C.Liebermann, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 2858 (1883)

- 7) D.L.Brydon, J.I.Cadogan, D.M.Smith u. J.B.Thomson, Chem.Comm. 1967, 727
- 8) D.H.Hey u. J.Peters, J. chem. Soc. (London) 1960, 79
- J.I.G.Cadogan, D.H.Hey u. P.G.Hibbert, J. chem. Soc. (London) 1965, 3939
- D.H.Hey, J. chem. Soc. (London) 1934, 1797
- W.A.Waters, J. chem. Soc (London)1937, 113