

ELEKTRONENÜBERTRAGUNG ALS MECHANISMUS DER MEERWEIN-REDUKTION

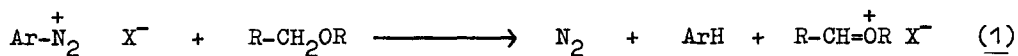
AROMATISCHER DIAZONIUMSALZE (1)

Rüdiger Werner (2) und Christoph Rüchardt

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 18 April 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

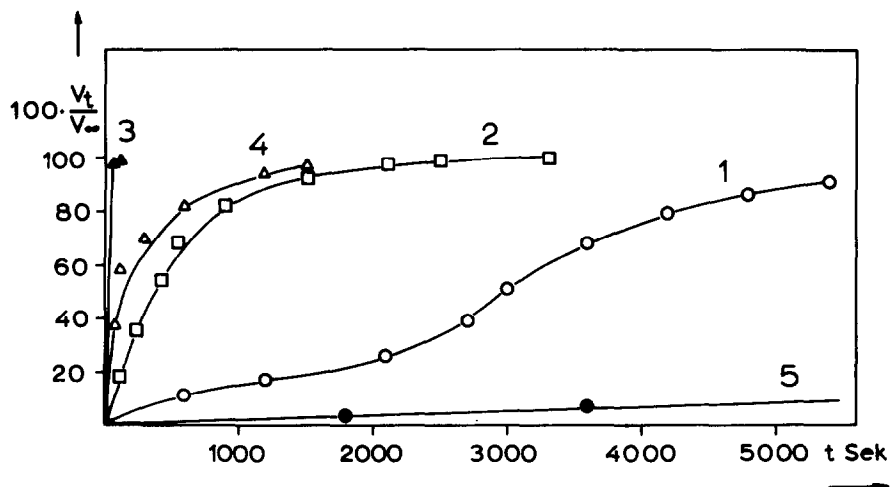
Die von MEERWEIN als präparative Methode eingeführte Reduktion von Diazoniumsalzen durch Äther (1) (1) läuft, außer bei stark



negativ substituierten Diazoniumsalzen, erst nach Zusatz von Natriumacetat ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt in der Reihe: 1,3-Dioxolan > THF > Dioxan > Glyme (1). MEERWEIN diskutierte als konkurrierende Mechanismen eine Hydridübertragung (3) bzw. einen nicht näher definierten Radikalzerfall. Die ausgeprägte Kupferkatalyse wurde als Radikalkette gedeutet.

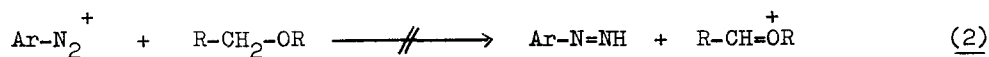
Wir verfolgten die Kinetik der N<sub>2</sub>-Bildung aus p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid bei 20° in gepuffertem wässrigem Dioxolan unter N<sub>2</sub> (4) und stellten bei pH 4.5 eine lange Induktionsperiode fest (s. Abb. und Tab.), die durch kurze O<sub>2</sub>-Spülung aufgehoben wurde. Der Einfluß des Sauerstoffs ist jedoch komplex. So beobachteten wir nach Sättigen des Solvens vor der Reaktion auch starke Inhibition. Bei höherem pH waren die Induktionsperioden kürzer und von einem Bereich 1. Ordnung gefolgt. Die volle Reproduzierbarkeit der Versuche ist schlecht, was sich mit Beobachtungen KORNBLUMS bei der H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>-Reduktion deckt (5). Die Reduktionsgeschwindigkeit stieg parallel mit der Hydroxylionenkonzentration an.

Abbildung: Reduktion von 600 mg (3.4 mMol) p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid mit 16 ccm 1.3-Dioxolan in 20 ccm wässriger Pufferlösung bei 20°

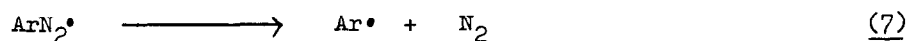
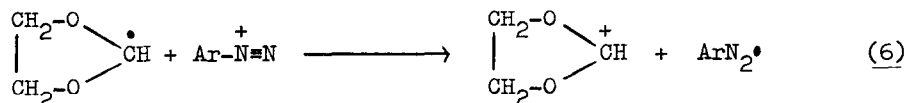
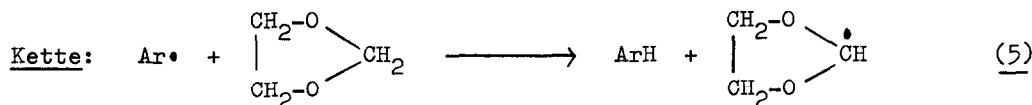
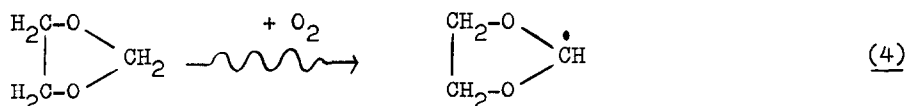


1. Unter  $N_2$ ; Acetatpuffer, pH = 4.5; Ausbeute: 95 %  $N_2$ ; 95 %  $C_6H_5Cl$  2. Unter  $O_2$  bei pH 4.5; 78 %  $N_2$ ; 89 %  $C_6H_5Cl$  3. wie 1. mit Zusatz von 560 mg (3.4 mMol) KJ. 99 %  $N_2$ ; 85 %  $C_6H_5Cl$ ; 14 % p-J- $C_6H_4Cl$  4. Unter  $N_2$ ; Boratpuffer, pH 8.5; 95 %  $N_2$ ; 86 %  $C_6H_5Cl$  5. wie 4. unter Zusatz von 630 mg (3.4 mMol) Monojodessigsäure; 94 %  $N_2$ ; 48 %  $C_6H_5Cl$ ; 31 % p-J- $C_6H_4Cl$ .

Der Einfluß des Arylrestes auf die Geschwindigkeit ist schwach: p- $NO_2-C_6H_4$  > p- $Cl-C_6H_4$  > 1-Naphthyl > p-Anisyl. Die Salze  $ArN_2^+ Cl^-$  (Ar = 1-Naphthyl; o-Chlorphenyl; p-Chlorphenyl; p-Nitrophenyl) wurden in zahlreichen Versuchen zwischen pH 6.5 und 14.3 mit THF oder 1.3-Dioxolan in  $D_2O$  reduziert; in keinem Fall ließ sich Deuteriumeinbau im Kohlenwasserstoff nachweisen. Dies schließt nach den Versuchen von R. W. HOFFMANN (6) und J. F. BUNNETT (7) Aryldiimin (8) bzw. dessen Anion als Zwischenstufe aus und widerlegt die Hydridübertragung (2) als Reduktionsmechanismus:



Die Ergebnisse lassen sich durch einen Radikalkettenmechanismus deuten, dessen Schlüsselschritt (6) die Elektronenübertragung von 2-Dioxolanyl- oder z. B. 2-Tetrahydrofuranlyl-Radikalen auf das Diazoniumion ist:



Basenkatalyse beschleunigt die Startreaktion (3), da Diazoniumsalze in alkalischem Medium bekanntlich (4) Arylradikale bilden. Die langsame Radikalbildung im Sauren führt zu Induktionsperioden. Durch Sauerstoffspülung gewinnt Startreaktion (4) Bedeutung (9), die Induktionsperiode verschwindet und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu (vgl. z. B. Kurve 1 und 2 in Abb.). Der fehlende D-Einbau in D<sub>2</sub>O wird ebenso verständlich wie die Stöchiometrie und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Äther bzw. Diazoniumsalz, da vermutlich Kettenschritt (5) am langsamsten verläuft. Ob die Kettenschritte (6) und (7) synchron verlaufen ist nicht erwiesen. MEERWEIN äußerte bereits (1), daß die H-Übertragung aus Stellung 2 und 4 des Dioxolans (1) durch einen Radikalmechanismus (10) besser als durch Hydridübertragung (3c) erklärbar ist.

Überzeugend ließ sich der Kettenmechanismus durch Inhibition und Katalyse nachweisen. Zusatz von  $\text{BrCCl}_3$ ,  $\text{Br}_3\text{CCOOH}$  oder  $\text{JCH}_2\text{COOH}$  setzte die Reaktionsgeschwindigkeit um Zehnerpotenzen herunter (s. z. B. Kurve 5 in Abb.). Die Ausbeute an  $\text{ArH}$  geht stark zurück, als weitere Produkte treten  $\text{ArBr}$  und  $\text{ArJ}$  auf (s. Tab.). Die Inhibition durch 3.5-Dinitro-benzoesäure (DNB) ist vermutlich durch Konkurrenz zum Diazoniumion bei der Elektronenübertragung (11) begründet. Hiermit ist auch die hohe Ausb. an Reduktionsprodukt (s. Tab.) vereinbar.

Tabelle: Reduktion von 600 mg (3.4 mMol) p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid unter  $\text{N}_2$  mit 16 ccm 1.3-Dioxolan in 20 ccm wässrigem Puffer bei  $20^\circ$  mit Zusätzen.

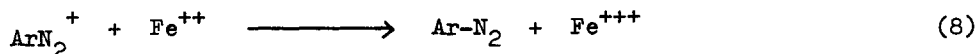
Zusatz	mMol	pH	$t_{1/2}$ (Sek.) (a)	Ausb. in % der Theorie	
				$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	4-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$ -Hal
-	-	10.5	5	85	0
$\text{BrCCl}_3$	3.4	10.5	>1200	34	48
-	-	8.5	100	86	0
$\text{JCH}_2\text{COOH}$	3.4	8.5	>15000	48	31
KJ	3.4	8.5	15	80	8
-	-	6.5	740	88	0
DNB (b)	3.4	6.5	21000	> 70 (c)	0
$\text{CuCl}$	0.34	6.5	5	94	0
-	-	4.5	3000	95	0
$\text{FeSO}_4$	0.34	4.5	5	100	0

a) Halbe Umsatzzeit

b) 3.5-Dinitrobenzoesäure

c) Die Reaktion wurde vorzeitig abgebrochen

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{J}^-$ -Ionen beschleunigen selbst bei Zusatz katalytischer Mengen stark (s. Abb. Vers. 3 und Tab.). Diese Ionen geben leicht ein Elektron an das Diazoniumion ab und initiieren bzw. katalysieren daher die Kette entsprechend (8) in Analogie zum 1. Schritt der SANDMEYER-Reaktion.



Wie zu erwarten wird bei Zusatz dieser Salze als Elektronendonatoren die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig vom pH der Lösung.

Eine deutliche Beschleunigung der unter den Bedingungen der Tab. bei pH 8.5 langsam verlaufenden Reduktion von 3.4 mMol p-Methoxy-benzoldiazoniumchlorid wurde durch Zusatz von 0.34 mMol p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid erreicht. Das elektronegativ substituierte Diazoniumsalz führt zu beschleunigter Radikalbildung in Reaktion (3).

Der vorgeschlagene Mechanismus entspricht in vieler Hinsicht dem der Reduktion von Diazoniumsalzen mit unterphosphoriger Säure (5). Bei der Reduktion mit Methanol stellte man zusätzlich konkurrierende Reaktionswege fest (12, 13). Versuche mit anderen Reduktionsmitteln und Elektronenüberträgern sind in Bearbeitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. MEERWEIN, H. ALLENDÖRFER, P. BEEKMANN, F. KUNERT, H. MORSCHER, F. PAWELLEK u. K. WUNDERLICH, *Angew. Chem.* 70, 211 (1958)
- 2) Diplomarbeit Univ. München 1967; Dissertation Univ. Münster 1969 in Vorbereitung
- 3) a *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 518;  
b R. CRLEGEE, *Angew. Chem.* 78, 347 (1966)  
c H. MEERWEIN, V. HEDERICH, H. MORSCHER u. K. WUNDERLICH, *Liebigs Ann. Chem.* 635, 1 (1960)
- 4) Apparative Durchführung und wässrige Puffer wie bei C. RÜCHARDT u. E. MERZ, *Tetrahedron Letters* 1964, 2431, da die Reaktionslösung meist nicht homogen bleibt
- 5) N. KORNBLUM, G. D. COOPER u. J. E. TAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 3013 (1950)
- 6) R. W. HOFFMANN, *Chem. Ber.* 98, 222 (1965); R. W. HOFFMANN u. G. GUHN, *Chem. Ber.* 100, 1474 (1967)
- 7) J. F. BUNNETT u. D. A. R. HAPPER, *J. org. Chemistry* 31, 2369 (1966); 32, 2701 (1967)
- 8) S. G. COHEN u. J. NICHOLSON, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3892 (1964); 88, 2247 (1966); E. M. KOSOWER u. P. C. HUANG, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4645 (1965); 89, 3910 (1967)
- 9) A. RIECHE, H.-E. SEYFARTH u. A. HESSE, *Angew. Chem.* 78, 269 (1966); *Chem. Ber.* 100, 624 (1967)
- 10) s.z.B. R. LALONDE, B. MAILLARD u. M. CAZANT, *Tetrahedron Letters* 1969, 745
- 11) s.z.B. N. KORNBLUM, R. E. MICHEL u. R. C. KERBER, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5660 (1966); J. F. BUNNETT u. C. C. WAMSER, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6712 (1967); R. O. C. NORMAN u. B. C. GILBERT in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry* 5, Academic Press 1967, S. 53 ff.
- 12) J. F. BUNNETT u. H. TAKAYAMA, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5173 (1968); *J. org. Chem.* 33, 1924 (1968)
- 13) In Zusammenarbeit mit Dr. J. BARGON, Deutsches Kunststoffinstitut, Darmstadt, gelang der direkte Nachweis von p-Chlorphenylradikalen bei der Reduktion von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in Methanol und NaOH durch dynamische Kernpolarisation.