

CHEMISCH INDUZIERTE DYNAMISCHE KERNPOLARISATION IM SYSTEM
PHENYLDIAZONIUMTETRAFLUOROBORAT/ NaBH_4
NACHWEIS DES ARYL RADIKALS BEI REAKTIONEN VOM TYP DER GOMBERG-ARYLIERUNG

Anton Rieker, Paul Niederer und Dieter Leibfritz

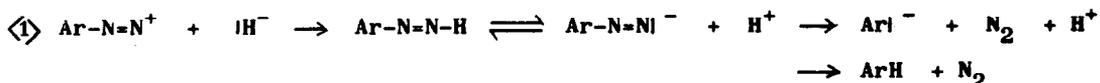
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 8 September 1969; received in UK for publication 17 September 1969)

Die "Reduktion" von Aryldiazoniumsalzen führt im allgemeinen zu den Kohlenwasserstoffen ArH und Ar-Ar (1). Als Zwischenstufen lassen sich Radikale Ar-N=N^\cdot bzw. Ar^\cdot (1b,c) oder Aryldiazene Ar-N=N-H bzw. deren Anionen (1b) oder auch Aryne (1d) formulieren, doch sind die Mechanismen dieser Reaktionen im einzelnen unbekannt.

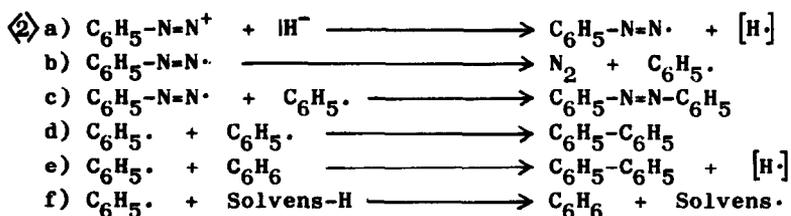
Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an sterisch gehinderten Anilinderivaten (2) ergab sich das Problem, Aryldiazoniumsalze in wasserfreien Solventien (3) zu Arylhydrazinen zu reduzieren (4). Als Reduktionsmittel wählten wir NaBH_4 , das nach Befunden anderer Autoren (5,6) bis zum Kohlenwasserstoff ArH hydrieren kann; aus dem Bis-diazoniumsalz von 3.3'-Diamino-bimesityl entstehen so 22 % Bimesityl (6). Ähnlich erhalten wir bei der Einwirkung von käuflichem NaBH_4 auf die Suspension von Phenyl diazoniumtetrafluoroborat (I) in Methanol (oder auf dessen Lösung in Acetonitril) im Molverhältnis 1.2 : 1 25-30 %⁺ Benzol, neben Fluorbenzol und Spuren Phenylhydrazin. Außerdem werden 25-30 %⁺ Azobenzol und 20-25 %⁺ Diphenyl neben wenig Terphenyl DS-chromatographisch isoliert, auch bei Verwendung von N_2 als Schutzgas und bei Temperaturen von 0° .

Die Bildung von ArH verläuft nach Musso et al. (6) in Methanol als Solvens über das Aryldiazen bzw. dessen Anion:



Die Isolierung von Diphenyl, Terphenyl und Azobenzol läßt indes auf einen Radikalmechanismus schließen, wie er in Gl. $\langle 2 \rangle$ vereinfacht wiedergegeben ist:

+ Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes I.

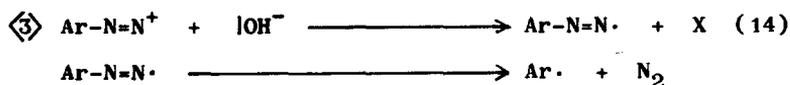


Als Schlüssel fungiert demnach das Phenylradikal $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, gleichgültig ob es direkt aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}^+$ (2a, b) oder über das Diazen $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-H}$ bzw. dessen Anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}^-$ (1) entsteht (7).

Allerdings erschien uns das Verhältnis Diphenyl/Benzol etwas hoch (8) und ein direkter Nachweis des intermediären Phenylradikals angebracht. Dieser sollte durch chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDKP) (9) möglich sein: das Auftreten einer Emissionslinie der Benzolprotonen im NMR-Spektrum bewiese, daß das Phenylradikal $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ Vorläufer des gebildeten Benzols ist.

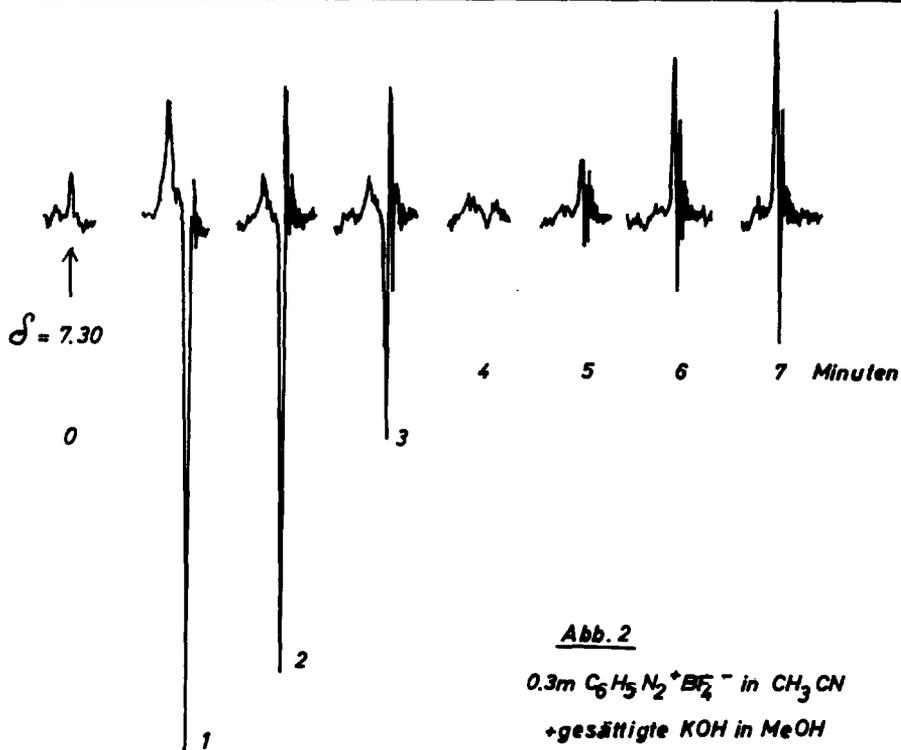
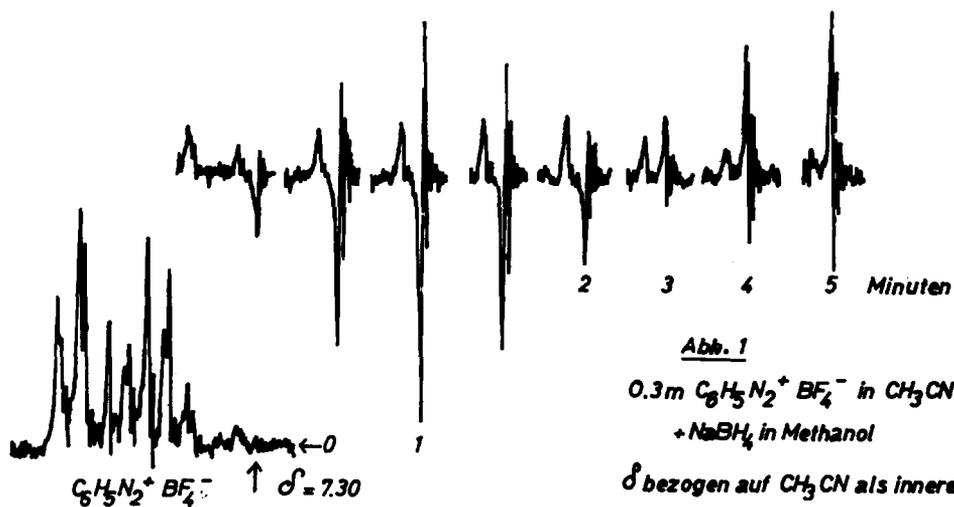
In der Tat beobachtet man bei der oben genannten Reaktion die Benzol-Emissionslinie (Abb. 1). Als Lösungs- oder Suspendierungsmittel für I können Methanol, Methylenechlorid, Acetonitril und Nitromethan eingesetzt werden; NaBH_4 wird als gesättigte Lösung in Methanol verwendet oder in fester Form zugefügt. In CH_3CN (0.3 m $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$) hält die Emission bei 37° 4-5 Min. an.

Legt man indessen frisches NaBH_4 vor und fügt die Diazoniumsalzlösung (in CH_3CN) zu, dann ist die (rote) Farbe des Reaktionsgemisches heller - und die Emissionslinie des Benzols schwächer als bei umgekehrter Zugabe, zumal bei Verwendung älterer NaBH_4 -Lösungen. Daraus schließen wir, daß der beobachtete CIDKP-Effekt und damit die Reaktion selbst zumindest teilweise durch kleine Mengen Alkali-hydroxid in den verwandten Reagentien bewirkt wird. Dementsprechend erhält man ein wesentlich stärkeres und länger anhaltendes Emissions-Signal (6 Min.), wenn man 0.3 m Lösungen von I in Acetonitril bei 37° mit 6-10 Tropfen einer gesättigten Lösung von KOH in Methanol versetzt (Abb. 2). Für diese "Gomberg-Reaktion" wurden schon frühzeitig Arylradikale als Zwischenstufen angenommen (10), unseres Wissens jedoch bisher mit physikalischen Methoden nicht nachgewiesen (11,12). Unsere Versuche zeigen nun, daß hierbei tatsächlich Arylradikale auftreten (13) (Gl. (3)):



Ob bei der Reaktion von NaBH_4 mit Aryldiazoniumsalzen ebenfalls Arylradikale gebildet werden, läßt sich erst entscheiden, wenn (3) als Konkurrenzreaktion un-

terbunden wird. Bei Verwendung von I und NaBH_4 ist uns dies bisher nicht gelungen; bei den in der Literatur angeführten Versuchen (5,6) scheint darauf nicht geprüft worden zu sein. Bei Ausschluß von ③ ist eine Entscheidung zwischen der ArH -Bildung nach ① oder ② mittels positiver CIDKP möglich, falls einwandfrei feststeht, daß Ar-N=N-H in Abwesenheit von Spuren an Sauerstoff keine Phenylradikale erzeugt. Die Angaben in der Literatur haben uns davon nicht überzeugt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung und Herrn Prof. Dr. H.Fischer für CIDKP-Diskussionen.

Literaturverzeichnis

- (1) a) A.L.J.Beckwith u. R.O.C.Norman, J. chem. Soc. (B) [London] 403 (1969).
 b) J.F.Bunnett u. H.Takayama, J. Amer. chem. Soc. 90, 5173 (1968).
 c) R.Werner u. C.Rüchardt, Tetrahedron Letters 2407 (1969).
 d) R.W.Franck u. K.Yanagi, J. Amer. chem. Soc. 90, 5814 (1968).
- (2) Vgl. z.B. E.Müller, A.Rieker u. K.Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 92 (1961); H.Kessler u. A.Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).
- (3) Zur Problematik vgl. A.Rieker u. P.Niederer, Chem. Ber. 102 (1969), im Druck.
- (4) Zur Reduktion in wäßrigem Milieu vgl. R.M.Elofson u. F.F.Gadallah, J. org. Chemistry 24, 854 (1969).
- (5) J.B.Hendrickson, J.Amer. chem. Soc. 83, 1251 (1961).
- (6) M.Bloch, H.Musso u. U.I.Záhorszky, Angew. Chem. 81, 392 (1969).
- (7) Aryldiazene zerfällt basen- und sauerstoff-katalysiert über Ar-N=N· zu Ar·; vgl. R.W.Hoffmann u. G.Guhn, Chem. Ber. 100, 1474 (1967); E.M.Kosower u. P.C.Huang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965); P.C.Huang u. E.M.Kosower, J.Amer. chem. Soc. 90, 2367 (1968); J.Nicholson u. S.G.Cohen, J. Amer. chem. Soc. 88, 2247 (1966); J.B.Aylward, J. chem. Soc. (C) [London] 1663 (1969).
- (8) Vgl. A.Rieker, W.Beckert u. E.Müller, Z. Naturforsch. 17b, 718 (1962).
- (9) Vgl. die Zusammenfassung bei H.Fischer u. J.Bargon, Accounts Chem. Res. 2, 110 (1969); M.Lehning u. H.Fischer, Veröffentlichung im Druck.
- (10) H.Krauch u. W.Kunz, Reaktionen der Organischen Chemie, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg 1966, S.257.
- (11) Z.B. R.A.Abramovitch u. O.A.Koleoso, J. chem. Soc. (B) [London] 779 (1969).
- (12) Vgl. jedoch die soeben erschienene Arbeit von A.G.Lane, C.Rüchardt u. R. Werner, Tetrahedron Letters 3213 (1969).
- (13) Oder Radikale Ar-N=N·, falls diese gleichzeitig mit der H-Aufnahme N₂ ver-
 lören, was sehr unwahrscheinlich ist. Vgl. hierzu auch die Analogie C₆H₅·
 und C₆H₅COO· beim Zerfall von Diarylperoxiden, z.B. J.Bargon, H.Fischer u.
 U.Johnsen, Z.Naturforsch. 22a, 1551 (1967).
- (14) Nach C.Rüchardt et al. tritt außerdem Ar-N=N-O· auf, dessen Nachweis durch
 ESR jedoch von M.J.Perkins et al. bezweifelt wird; vgl. hierzu: C.Rüchardt
 u. E.Merz, Tetrahedron Letters 2431 (1964); G.Binsch u. C.Rüchardt, J. Amer.
 chem. Soc. 88, 173 (1966);
 G.R.Chalfont u. M.J.Perkins, J. Amer. chem. Soc. 89, 3054 (1967).