

DER NACHWEIS VON ARYL RADIKALEN BEI DER REAKTION VON DIAZONIUM-SALZEN MIT ALKALIHYDROXID

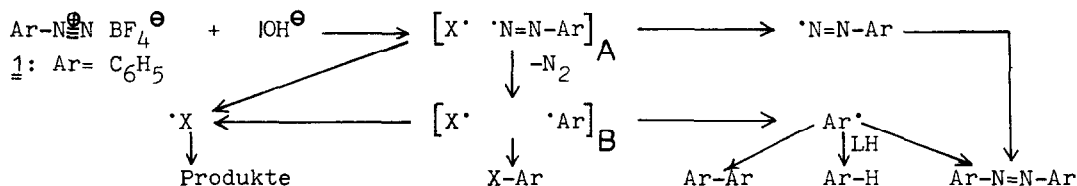
Anton Rieker, Paul Niederer und Hartmut B. Stegmann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 16 August 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Methanolische Natron- oder Kalilauge reagiert heftig mit Phenyl diazoniumfluoroborat (1) in Acetonitril, wobei Benzol, Biphenyl (9-10%), Terphenyl (4%) und Azobenzol (3-5%) entstehen (1). Führt man die Reaktion direkt im Magnetfeld eines NMR-Geräts durch, dann beobachtet man die CIDNP-Emission (2) (3) der Protonen des Benzols bei $\tau = 2.70$ (CH_3CN als innerer Standard). Derselbe Effekt tritt auf, wenn man Acetonitril durch Methanol oder Äthanol ersetzt, 1 fest vorlegt und die Alkalilösung zutropft, die alkoholische Natronlauge vorgibt und eine Lösung von 1 zufließen läßt oder das verwendete Alkali in Acetonitril/Wasser löst. Kompliziertere Emissionssignale werden bei Verwendung von p-Nitro- oder p-Methoxy-phenyl diazoniumfluoroborat beobachtet.

Nach den heutigen Vorstellungen zur Entstehung von CIDNP (7) sollte man für das Emissionssignal ein Radikalpaar verantwortlich machen, das ein Arylradikal Ar^\cdot einschließt $[\text{Ar}^\cdot \cdot \text{X}]$. Damit kann der Ablauf der Reaktion im Prinzip wie folgt beschrieben werden:

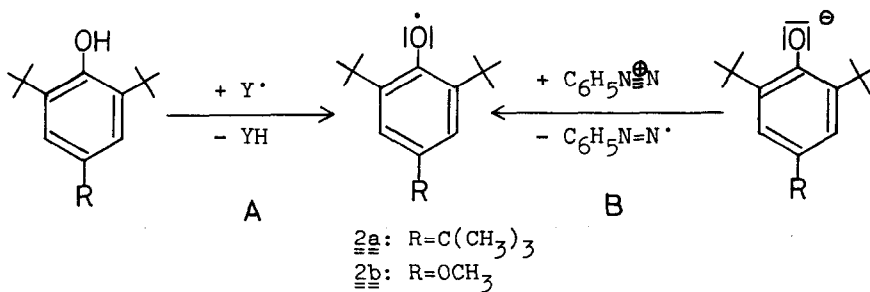


Diazoniumion 1 reagiert mit OH^- zum primären Radikalpaar-Käfig A, aus dem die Komponenten $\text{Ar-N}=\text{N}^\cdot$ und X^\cdot oder Stickstoff austreten können. In letzterem Falle entsteht der sekundäre Komplex B, der durch Rekombination Ar-X , durch Zerfall jedoch freies Ar^\cdot und X^\cdot ergeben müßte. X^\cdot und Ar^\cdot würden sich dann absättigen, Ar^\cdot durch Wasserstoffabstraktion aus dem Solvens LH zu Ar-H , durch Dimerisierung oder Addition an vorher gebildetes Ar-H zu Ar-Ar oder durch Kombination mit $\text{Ar-N}=\text{N}^\cdot$ zu $\text{Ar-N}=\text{N}-\text{Ar}$. Azokohlenwasserstoffe könnten indes auch durch Reaktion

von Ar-N=N^{\cdot} mit Ar-H oder von Ar' mit Ar-N=N-H bzw. Ar-N=N^{\ominus} (8) entstehen. Bezüglich der Natur von X^{\cdot} besteht noch keine Klarheit, da ein CIDNP-Spektrum seiner Folgeprodukte bisher nicht sicher nachgewiesen bzw. gedeutet werden konnte (2). Denkbar wäre $X^{\cdot} = \text{OH}^{\cdot}$, Ar^{\cdot} , Ar-N=N^{\cdot} und Ar-N=N-O^{\cdot} (9). Nach den Regeln von Kaptein (10) sollte das Radikalpaar, in dem die Polarisation erfolgt, aus einem Singulettvorläufer entstanden sein. Phenol, das Rekombinationsprodukt aus $X^{\cdot}=\text{OH}^{\cdot}$ und Ar^{\cdot} im Käfig B wurde nie aufgefunden.

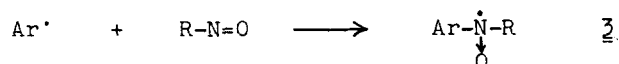
Daher führten wir ESR-Messungen durch mit dem Ziel, die Radikale Ar^{\cdot} und/oder X^{\cdot} nachzuweisen. Da wir weder nach Mischen der Komponenten im Doppel-Schlenk-Rohr (Äthanol, N_2 , 20°) noch im Durchfluß (jeweils 10^{-2}m Lösungen von 1 und KOH in Äthanol, N_2) ESR-Signale beobachten konnten, setzten wir die Versuche mit Signalwandlern und Radikalfängern fort. Versetzt man das reagierende Gemisch aus 1 und NaOH in Äthanol mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol oder 4-Methoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenol, dann tritt die tiefblaue bzw. rote Farbe der entsprechenden Phenoxye 2a bzw. 2b auf, und nach Spülen mit Reinstickstoff lassen sich auch die ESR-Spektren dieser Radikale (11) registrieren.

Daraus könnte man folgern, im Reaktionsgeschehen vorhandenes Y^{\cdot} (z.B. Ar^{\cdot} , Ar-N=N^{\cdot} oder Ar-N=N-O^{\cdot}) habe mit dem Phenol unter doppelter Umsetzung zum stabileren Phenoxy radikal reagiert (Weg A). Andererseits läßt sich Weg B (Elektronentransfer zwischen Diazoniumion und Phenolat) nicht ausschließen. Demnach ist



das Auftreten der Phenoxye kein sicheres Indiz für die Radikale Y^{\cdot} und erst recht nicht für deren Natur.

Zur Klärung, ob wirklich freie Radikale sich in Lösung befinden und welche Struktur sie haben, fügten wir dem Reaktionsgemisch von 1 mit NaOH in Äthanol Nitroso-Kohlenwasserstoffe als Radikalfänger (12) zu und untersuchten sowohl diese Lösung als auch (nach Zugabe von H_2O und Benzol) ihre benzolischen Extrakte ESR-spektrometrisch auf die erwarteten Nitroxide 3.



Verwendet man 2-Nitroso-2-methyl-propan $[R = C(CH_3)_3]$, dann beobachtet man das ESR-Signal von Phenyl-tert.-butyl-nitroxid $\underline{\underline{3a}}$ $[Ar = C_6H_5; R = C(CH_3)_3]$, dem sich allerdings das Signal von Di-tert.-butyl-N-oxid überlagert, das bereits in den Lösungen von 2-Nitroso-2-methyl-propan durch Licht entsteht. Besser bewährt hat sich Nitrosobenzol ($R = C_6H_5$), das in Lösung allein oder mit $\underline{1}$ kein ESR-Signal hervorruft, und das mit $\underline{1}/NaOH/C_2H_5OH$ das gut aufgelöste Signal des Di-phenyl-N-oxids $\underline{\underline{3b}}$ ($Ar = R = C_6H_5$) entwickelt. Entsprechend registriert man während der Reaktion von p-Methoxyphenyl-diazoniumfluoroborat mit $NaOH/C_2H_5OH/H_2O$ in Gegenwart von 1 Äquiv. p-Methoxy-nitrosobenzol das Signal des Di-p-anisyl-N-oxids $\underline{\underline{3c}}$ ($Ar = R = p-CH_3O-C_6H_4-$). Die präparative Auftrennung des Reaktionsgemisches mittels DS-Chromatographie, die wegen der Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte rasch erfolgen muß, zeigt, daß außer $\underline{\underline{3c}}$ noch weitere, z.T. ebenfalls paramagnetische Verbindungen entstanden sind. Wie in anderen Fällen $\langle 13 \rangle$, so zeigen sich auch hier deutlich die Grenzen dieser Radikalfängeremethode. Aus der Menge des in reiner Form isolierten $\underline{\underline{3c}}$ kann gefolgert werden, daß mindestens 7 % des ursprünglichen p-Methoxyphenyl-diazoniumfluoroborats in Form von p-Anisylradikalen zu $\underline{\underline{3c}}$ abgefangen wurden.

Da symmetrische N-oxide sich unter Umständen trotz negativ verlaufener Blindproben auch aus den Nitrosobenzolen allein durch Alkali und Licht gebildet haben könnten, wurden die Radikale Ar^* auch zu unsymmetrischen N-oxiden abgefangen und Kreuzversuche durchgeführt. So ergibt $\underline{1}$ und p-Methoxy-nitrosobenzol bzw. p-Methoxy-diazoniumfluoroborat und Nitrosobenzol unter den oben genannten Bedingungen stets dasselbe ESR-Signal, das durch Vergleich mit einem simulierten Spektrum $\langle 14 \rangle$ dem asymmetrischen p-Anisyl-phenyl-N-oxid $\underline{\underline{3d}}$ ($Ar = C_6H_5, R = p-CH_3O-C_6H_4-$) zugeordnet werden könnte ($a_N = 9.92, a_{Hortho}^{\sim} a_{Hortho}^{\sim} a_{Hpara} = 1.89, a_{Hmeta}^{\sim} a_{Hmeta}^{\sim} = 0.79$ Gauß). Allerdings gelang es bisher nicht, $\underline{\underline{3d}}$ in reiner Form aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, welches laut ESR-Untersuchung der einzelnen DS-Zonen noch mindestens 7 weitere paramagnetische Substanzen in geringerer Menge enthält. Hierüber soll in anderem Zusammenhang gesondert berichtet werden.

Aus vorstehenden ESR-Versuchen läßt sich schließen, daß im Reaktionsgemisch aus Diazoniumsalzen und wäßrigen Alkalien in Acetonitril bzw. Äthanol freie Arylradikale Ar^* $\langle 15 \rangle$ vorliegen, die den Käfig der Art B vor der Produktbildung verlassen haben. Direkte Hinweise auf andere Radikale wurden nicht gefunden. Die Art der Entstehung der Arylradikale im Primärschritt, sowie die Natur der Radikale X^* im Käfig bleibt damit weiterhin offen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, den Herren S.Berger (Tübingen) und Dr. D. Leibfritz (Pasadena) für NMR-Messungen.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- ⟨1⟩ Vgl. die analoge Gomberg-Reaktion: M.Gomberg und W.E.Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 (1924).
- ⟨2⟩ Zu Beginn der Reaktion wird bei tieferem Feld eine schwache Bande in verstärkter Absorption beobachtet, die noch nicht zugeordnet werden konnte. Desgleichen zeigt das ^{13}C -Fourier-Transform-NMR-Spektrum, daß außer den Benzol-Kohlenstoffen noch weitere Kohlenstoffatome polarisiert sind.
- ⟨3⟩ CIDNP-Emission wird auch bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit NaBH_4 ⟨4⟩, bei der Meerwein-Reduktion aromatischer Diazoniumsalze ⟨5⟩ und bei der basen- und säurekatalysierten Zersetzung von Aryl-azo-carbonsäure-Derivaten ⟨6⟩ beobachtet.
- ⟨4⟩ A.Rieker, P.Niederer und D.Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 4287.
- ⟨5⟩ A.G.Lane, C.Rüchardt und R.Werner, Tetrahedron Letters 1969, 3213.
- ⟨6⟩ A.Heesing und B.U.Kaiser, Tetrahedron Letters 1970, 2845.
- ⟨7⟩ H.Fischer, Z.Naturforsch. 25a, 1957 (1970).
- ⟨8⟩ A.Heesing, Referat auf der Chemiedozententagung, Hamburg, 17.3.1971.
- ⟨9⟩ Vgl. z.B. C.Rüchardt und B.Freudenberg, Tetrahedron Letters 1964, 3623; C.Rüchardt und C.C.Tan, Chem. Ber. 103, 1774 (1970); J.I.G.Cadogan, R.M. Paton und C.Thomson, J. Chem. Soc.(B) 1971, 583 ff.
- ⟨10⟩ R.Kaptein, im Druck. Für die Überlassung des Manuskripts sind wir Herrn Dr. R.Kaptein sehr zu Dank verpflichtet.
- ⟨11⟩ E.Müller, K.Ley, K.Scheffler und R.Mayer, Chem. Ber. 91, 2682 (1958).
- ⟨12⟩ E.G.Janzen, Accounts Chem. Res. 4, 31 (1971).
- ⟨13⟩ Vgl. z.B. A.R.Forrester und S.P.Hepburn, J. Chem. Soc.(C) 1971, 701.
- ⟨14⟩ Die Simulation wurde mit einem CDC-3300-Rechner im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.
- ⟨15⟩ Dabei wird vorausgesetzt, daß kein $|\text{Ar}^\ominus$ vorhanden ist, das durch Addition an Nitrosoverbindungen und nachfolgende Oxidation des Addukts ebenfalls Nitroxide 3 ergeben könnte; vgl. auch ⟨13⟩.