

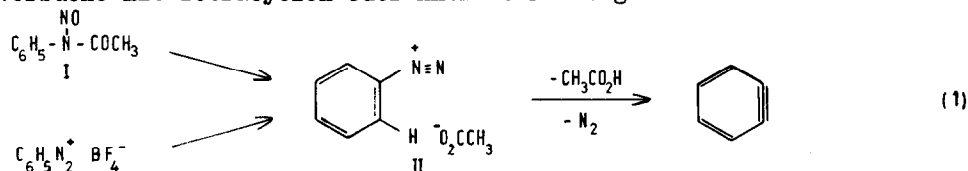
ZUM MECHANISMUS DER DEHYDROBENZOL BILDUNG BEI DER THERMOLYSE
VON N-NITROSO-ACETANILID.

Volker Haßmann, Christoph Richardt und C.C. Tan.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster.

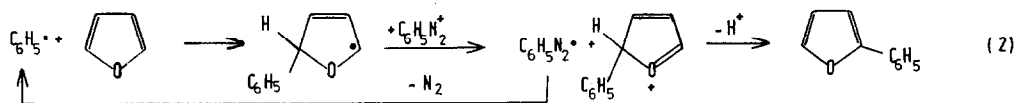
(Received in Germany 8 September 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

Bei der Thermolyse von N-Nitroso-acetanilid I (NAA)¹⁾ oder Benzoldiazonium-acetat II²⁾ in Benzol wurde als Konkurrenzreaktion der zu Biphenyl führenden Radikalkette³⁾ die Bildung von Dehydrobenzol als Zwischenstufe durch Abfangversuche mit Tetracyclon oder Anthracen nachgewiesen.



Im Widerspruch hierzu gelang es bisher jedoch bei keiner dieser Reaktionen, noch bei der in situ Diazotierung von Anilin^{1b, 4)} Dehydrobenzol an zugesetztes Furan zu addieren; es entstand stets 2-Phenyl-furan durch radikalische Phenylierung³⁾. Wir vermuteten, daß die neuartige radikalische Kettenphenylierung (2) hierfür verantwortlich ist⁵⁾, die mit Furan als aromatischem Substrat besonders schnell verläuft; daher wird die Dehydrobenzol-Bildung verdrängt.

Der Elektronenübertragungsschritt in (2) ist durch die Bildung eines Oxoniumions für Furan viel günstiger als für eine entsprechende Kette mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Substrat⁶⁾.



Um diese Hypothese zu prüfen, führten wir die Umsetzung von Furan mit NAA (I) in Benzol in hoher Verdünnung^{2b)} durch.

Eine eisgekühlte Lösung von 3,28g (20,0 mMol) NAA (I) in 40 ccm Benzol wurde innerhalb 30 Min. in eine siedende Mischung von 15,0 ccm (20,7 mMol) Furan und 2,0g (20,4 mMol) wasserfreiem Kaliumacetat in 50 ccm Benzol eingetropt, die unter 500 Torr Überdruck gehalten wurde. Nach 2-stdg. Rühren wurde neutral gewaschen und getrocknet. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel eluierte man mit Benzol nach 2-Phenylfuran und Biphenyl eine Fraktion, die 1,4-Dihydro-1,4-epoxinaphthalin enthielt, das durch Sublimation gereinigt wurde. Ausbeute 120 - 170 mg (4 - 6%). Schmp. und Misch-Schmp. (55 - 56°; Lit.⁷⁾ 55,5 - 56°), Spektren, sowie die Isomerisierung zu α -Naphthol⁸⁾ sicherten die Struktur.

Fügte man dem gleichen Versuch zusätzlich 3,82g (10,0 mMol) Tetracyclon zu, so war kein 1,4-Dihydro-1,4-epoxinaphthalin nachweisbar und man isolierte 28 - 32% Tetraphenyl-naphthalin (bezogen auf Tetracyclon), im Gegensatz zu 92% beim Kontrollversuch ohne Furanzusatz^{2b)}.

Da die Isomerisierung des NAA (I) zum Diazoniumacetat II bei 80° spontan erfolgt^{3),9)}, wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen die normale radikalische Kettenphenylierung des aromatischen Substrats, an der NAA selbst beteiligt ist^{1,3)}, unterdrückt. Wir nehmen an, daß wegen der geringen Stationärkonzentration an Diazoniumacetat-Ionenpaaren¹⁰⁾, deren unimolekularer Zerfall in Dehydrobenzol mit dem nach der 2. Ordnung erfolgenden Verbrauch in der Radikalkette (2) besser konkurrieren kann, so daß ein Dehydrobenzoladdukt mit Furan fassbar wird¹¹⁾. Die Tatsache, daß die Ausbeute an Tetraphenyl-naphthalin aus NAA (I) und Tetracyclon bei Furanzusatz stark absinkt,^{1a)} ohne daß 1,4-Dihydro-1,4-epoxi-naphthalin entsteht, ist damit im Einklang, daß Furan die Phenylierungskette (2) als rasch ablaufende, Diazoniumacetat verbrauchende Konkurrenzreaktion auslöst. Die geringere Ausbeute an Dehydrobenzol-Addukt mit Anthracen im Vergleich mit Tetracyclon^{1,2b)} als Dienkomponente spricht dafür, daß Anthracen eine (2) entsprechende Phenylierungskette eingehen kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. Seidel und der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Durchführung massenspektroskopischer

Analysen, Professor J.I.G. Cadogan für anregende Korrespondenz.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) a) J.I.G. Cadogan, Essays on Free Radical Chemistry, The Chemical Society, Special Publication 24, S. 71, London 1970
b) J.I.G. Cadogan, Acc. Chem. Research. 4, 186 (1971) und zit. Lit.
- 2) a) C. Rüchardt, C.C. Tan und B. Freudenberg, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4019
b) C. Rüchardt und C.C. Tan, Chem. Ber. 103, 1774 (1970)
- 3) Übersichten: a) C. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberg, H.J. Opgenorth, C.C. Tan und R. Werner, Essays on Free Radical Chemistry, The Chemical Society, Special Publication 24, S. 51 London 1970
b) J.I.G. Cadogan, R.M. Paton und C. Thomson, J. Chem. Soc., B [London] 1971, 583
- 4) J.I.G. Cadogan, J.R. Mitchell und J.T. Sharp, Chem. Commun. [London] 1971, 1
- 5) Eine entsprechende Kettenreaktion wurde auch von Cadogan als allgemeiner Mechanismus für Phenylierungen mit Diazoniumsalzen vorgeschlagen^{3b)}.
- 6) Der Elektronenübertragungsschritt entspricht dem für Meerwein-Reduktionen von Diazoniumsalzen mit Äthern vorgeschlagenen Mechanismus. s. R. Werner und C. Rüchardt, Tetrahedron Letters [London] 1969, 2407 A.G. Lane, C. Rüchardt und R. Werner, Tetrahedron Letters [London] 1969, 3213
J.I.G. Cadogan, R.M. Paton und C. Thomson, Chem. Commun. [London] 1970, 229
- 7) L. Friedman und F.M. Logullo, J. org. Chem. 34, 3089 (1969)
- 8) G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1347 (1956)
- 9) R. Huisgen und G. Horeld, Liebigs Ann. Chem. 562, 137 (1949)
- 10) R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 1, 21 (1956)
- 11) Der Nachweis dieses Adduktes unter den angegebenen Bedingungen wurde im Laboratorium von Prof. Cadogan dupliziert.