

praktisch völlig verschwinden der zerfallenden Substanz Zeiträume von der Größenordnung von 10000 Jahren benötigen. Die Zerfallskonstanten dieser beiden extremen Prozesse liegen um etwa 10 Größenordnungen auseinander. Die große Spanne mag als ein Symbol dafür gelten, welche erstaunliche Vielfältigkeit die Chemie der freien Radikale in den jetzt bald 50 Jahren ihres Bestehens und insbesondere im letzten Vierteljahrhundert angenommen hat. Aus dem gegebenen Anlaß heraus konnte ich dabei in dieser Arbeit nur denjenigen Ausschnitt berücksichtigen, der in meinem eigenen Arbeitskreis entstand oder nahe Beziehungen zu den von mir bearbeiteten speziellen Problemen hatte.

Es ist mir aber ein Bedürfnis, auch hier (einschließlich der schon erwähnten), die an meinen radikalchemischen Untersuchungen beteiligten Mitarbeiter zu nennen. Es waren: F. Andreas, G. Bremer, E. Boye, H. Colonius, W. Deparade, F. Ditzel, Lisa Ewald (jetzt Seidler), F. A. Fries, P. Gänicke, H. Grabbe, W. Hechelhammer, P. Herte, K. Knoevenagel, Helga Kühlhorn, H. Lüttringhaus, W. Mathes, W. Meye, C. Ochs, Ph. Orth, K. Richter, F. Sälzer, W. Schäfer, B. Schnell, A. Seib, F. Thiel, F. Thielmann, K. Tripp, K. Weber, R. B. Whitney, H. Wilms, H. Wollschitt.

Eingeg. am 13. Oktober 1948 [A 173]

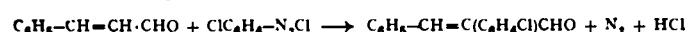
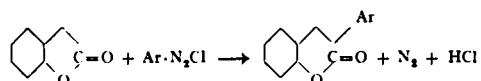
# Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ungesättigte aliphatische Verbindungen

## Ausweitung der „Meerwein-Reaktion“

Von Dr. ERWIN MÜLLER\*)

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Aromatische Diazonium-Verbindungen reagieren nach K. H. Meyer<sup>1</sup>) mit ungesättigten aliphatischen Verbindungen unter Erhaltung des Stickstoffs zu Azofarbstoffen. Ebenso verhalten sich Diolefine wie Butadien, Cyclopentadien u. a., die ein konjugiertes System von Doppelbindungen enthalten. In einer 1939 von Meerwein und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeit<sup>2</sup>) wird die Einwirkung von aromatischen Diazonium-Verbindungen auf  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen beschrieben. Unter den von Meerwein angewandten Reaktionsbedingungen entstehen hierbei keine normalen Azoverbindungen, vielmehr wird der gesamte Azostickstoff abgespalten und das zur Carbonyl-Gruppe  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom durch den der angewandten Diazoverbindung zu Grunde liegenden Aryl-Rest ersetzt. So wurden aus Cumarin  $\alpha$ -Arylcumarin, aus Zimtaldehyd und p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid  $\alpha$ -(p-Chlorphenyl)-zimtaldehyd erhalten.



In anderen Fällen, wie beispielsweise beim Zimtsäureester, lagern sich beide bei der Spaltung der Diazoniumhalogenide auftretenden Reste Ar und Halogen an die Doppelbindung in der Weise an, daß der Aryl-Rest an das  $\alpha$ -ständige, das Halogen an das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom herantritt. Wieder anders verhält sich die Zimtsäure. Hierbei wird die Carboxyl-Gruppe zum großen Teil als  $\text{CO}_2$  abgespalten und es bilden sich an Stelle der  $\alpha$ -arylierten Zimtsäure Stilbene. Die Reaktionen verlaufen in saurer Lösung in Gegenwart von Aceton und zweiwertigen Kupfersalzen bei Temperaturen von 5°–40°.

Eine Sonderstellung nimmt die im DRP 508395 v. 23. 10. 24 Erf. F. Günther, Ludwigshafen beschriebene Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf Chinone, die ja ebenfalls als  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen aufzufassen sind, ein. Hierbei erfolgt die Arylierung unter Stickstoff-Entwicklung in essigsaurer Lösung auch ohne Verwendung von Kupfersalzen.

Ziel unserer 1942 durchgeführten Arbeiten war, die „Meerwein-Reaktion“ auf Acrylsäure-Derivate insbesondere auf Acrylnitril und auf Methylvinylketon sowie auf Butadien und seine Substitutionsprodukte und schließlich auf einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Äthylen und Acetylen zu übertragen. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um mittels der „Meerwein-Reaktion“ neue leicht zugängliche Zwischenprodukte zu erhalten.

### Umsetzungen mit Acrylnitril und Acrylsäure

Über die Einwirkung von Diazonium-Verbindungen auf Acrylsäure und ihre Derivate lag bereits eine nur in der I.G. intern bekannte Arbeit von L. Schuster und B. Schmitt, Ludwigshafen vor

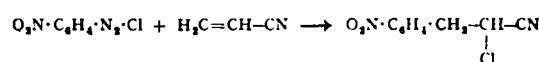
\*) Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. Dr. O. Bayer in Zusammenarbeit mit Dr. S. Petersen durchgeführt.

<sup>1</sup>) J. prakt. Chem. 142, 184 (1935).

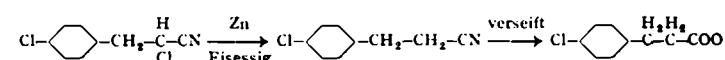
<sup>2</sup>) J. prakt. Chem. 152, 237 (1939).

über „Sandmeyer-Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen“, auf die wir erst im Verlauf unserer Arbeiten aufmerksam wurden. Die hier beschriebenen Umsetzungen wurden in Gegenwart von Kupferpulver ausgeführt und verliefen bei Verwendung von Diazoniumchlorid und Acrylsäure unter Stickstoff-Abspaltung und Bildung geringer Mengen Zimtsäure bzw.  $\beta$ -Phenylpropionsäure. Wegen der schlechten Ausbeuten wurde dem Verfahren keine technische Bedeutung beigemessen. Schuster und Schmitt haben aber bereits die Substitutionsverhältnisse richtig erkannt.

Wir wandten uns zunächst der Reaktion von p-Nitrophenyl-diazonium-chlorid mit Acrylnitril zu. Durch Übertragung der Meerweinschen Versuchsbedingungen gelang es, ein Kondensationsprodukt in 75% Ausbeute zu erhalten. Die verbesserte Ausbeute ist auf die Anwendung von Kupfer(II)-chlorid und Aceton als Katalysatoren zurückzuführen. Hierdurch wird die normale Sandmeyer-Reaktion (Ersatz der Diazonium-Gruppe durch Halogen) zu Gunsten der Anlagerungsreaktion zurückgedrängt. Die Umsetzung erfolgt in saurer Lösung bei Temperaturen von 20–40° und verläuft derartig, daß unter Abspaltung des Azostickstoffs eine Anlagerung des Aryl-Restes und des Chlors an die Doppelbindung erfolgt. Allerdings verläuft diese Anlagerung gerade umgekehrt wie bei den von Meerwein beschriebenen Beispielen. Während, wie oben angegeben, dort  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -chlor-Derivate entstehen, erfolgt hier die Anlagerung des Aryl-Restes in  $\beta$ -Stellung zur Nitril-Gruppe und das Chlor tritt  $\alpha$ -ständig ein. Aus p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid und Acrylnitril entsteht demnach  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-Nitrophenyl)-propionitril

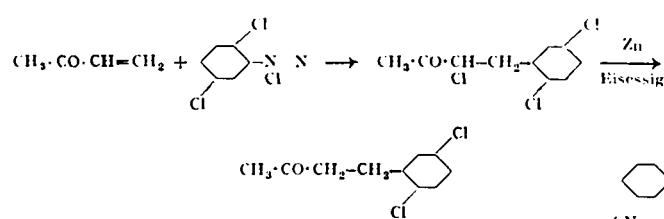


Zum Konstitutionsbeweis wurde p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter den gleichen Bedingungen mit Acrylnitril umgesetzt. Das  $\alpha$ -ständig angelagerte Chlor läßt sich mit Zink und Eisessig leicht gegen Wasserstoff austauschen, wobei p-Chlorphenyl-propionsäurenitril entsteht, das zur Säure verseift wurde.



Auf anderem Wege wurde die gleiche Säure nach Perkin aus p-Chlorbenzaldehyd und Essigsäureanhydrid und nachfolgender Reduktion der p-Chlorzimtsäure zur p-Chlorphenylpropionsäure erhalten. Beide erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch. Acrylsäure reagiert in gleicher Weise mit Diazonium-Verbindungen. So entsteht z. B. mit p-Chlorbenzol-diazoniumchlorid zunächst die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-chlorphenyl)-propionsäure, die wieder mit Zink und Eisessig behandelt in die p-Chlorphenyl-propionsäure übergeht. Auch bei Verwendung von Methylvinylketon nimmt die Reaktion den gleichen Verlauf. Aus 2,5-Dichlorphenyl-diazoniumchlorid und Methylvinylketon wurde  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(2,5-dichlorphenyl)-äthylmethylketon

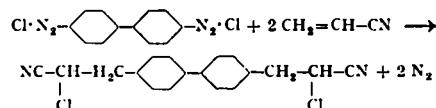
erhalten, das mit Zink- und Eisessig behandelt, in 2,5-Dichlorphenyl-äthylmethylketon übergeht.



Das gleiche Produkt wurde durch Kondensation von 2,5-Dichlorbenzaldehyd mit Aceton und nachfolgender Reduktion mit Zink und Eisessig erhalten.

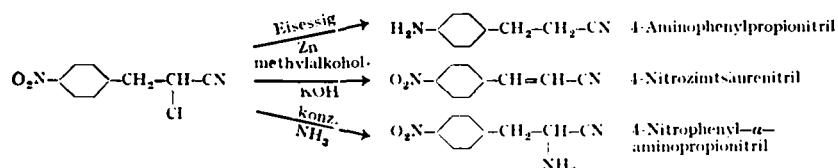
Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt beider Produkte lagen bei 39°.

Von den zahlreichen Diazoniumsalzen, die zur Umsetzung herangezogen wurden, eignen sich am besten solche, die im Kern negativ substituiert sind. Mit Mono- und Dichloranilinen, Nitranilinen, Aminobenzonitril oder Aminophenylsulfamid einerseits und Acrylnitril, Acrylsäure, Methylvinylketon andererseits entstanden die erwarteten Kondensationsprodukte in einer Ausbeute von 70–80%. Nur ein geringer Teil der Diazonium-Verbindung zerfällt infolge einer normalen Sandmeyer-Reaktion unter Bildung von Halogenbenzol. Weniger gut verläuft die Reaktion mit diazotiertem Anilin und Anisidin. Hier tritt die Bildung von Halogenbenzol in den Vordergrund, während die Ausbeute an Additionsprodukten auf 20–40% absinkt. Auch Tetrazo-Verbindungen des Benzidins, Dichlorbenzidins, 4,4'-Diaminodiphenylmethans, Dimethyl-diamino-diphenylmethans und Diamino-diphenylsulfons sind der Reaktion zugänglich. Hierbei reagiert 1 Mol der Tetrazo-Verbindung mit zwei Mol Acrylnitril in folgender Weise:



Für den Ablauf der Reaktion sind Halogen-Ionen erforderlich. Mit Diazoniumsulfat bei Verwendung von Kupfersulfat und Aceton erfolgt keine Umsetzung. Erst auf Zusatz von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure entwickelt sich Stickstoff unter Abscheidung der Reaktionsprodukte, in denen bei Verwendung von Bromwasserstoff das Chlor durch Brom ersetzt ist. Die Aufarbeitung erfolgt in der Weise, daß das Aceton und etwa entstandenes Halogenbenzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand durch Umkristallisieren oder Destillation gereinigt wird.

Die leicht zugänglichen  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -aryl-Derivate des Acrylnitrils bzw. der Acrylsäure sowie des Methylvinylketons sind sehr reaktionsfähig und lassen sich nach drei verschiedenen Richtungen abwandeln. Wie schon erwähnt, wird durch Behandlung mit Zink und Eisessig das Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht unter Bildung von Propionsäure-Derivaten. Mit methanolischer Kalilauge oder Natriumacetat wird Salzsäure abgespalten unter Bildung von Zimtsäure-Derivaten und mit konzentriertem Ammoniak entstehen  $\beta$ -Phenylalanin-Derivate. Aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-Nitrophenyl)-propionitril erhält man demnach:



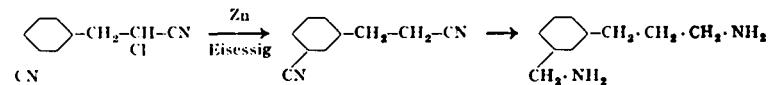
Ebenso verhalten sich die aus Tetrazonium-Verbindungen und Acrylnitril zugänglichen halogen-haltigen Zwischenprodukte.

Durch diesen Reaktionsverlauf sind bei nachfolgender Hydrierung der halogen-freien Produkte eine Reihe von Mono- und Diaminen zugänglich geworden, bei denen eine bzw. beide Amino-Gruppen über eine aliphatische Kette an den Kern gebunden sind. Weiterhin können durch Verseifung der Nitril-Gruppe neuartige Carbonsäuren bzw. Aminocarbonsäuren erhal-

ten werden. So lieferte z. B. die katalytische Hydrierung<sup>3)</sup> des p-Nitroimtsäurenitrils das 4-Aminophenyl-propylamin, das für die Herstellung von Linearpolymeren von Interesse ist.

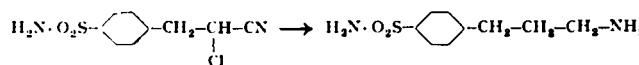


Das gleiche gilt für die aus diazotiertem Aminobenzonitril, m-Nitranilin, Benzidin, Diphenylmethan und Acrylnitril durch nachfolgende Hydrierung erhaltenen Diamine

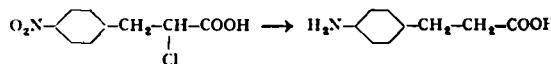


## Brauchbarkeit und Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen

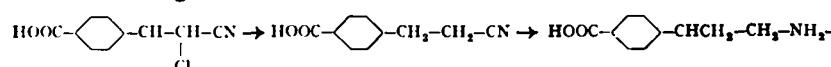
Auch die aus chlor-haltigen Diazonium-Verbindungen wie z. B. 3,4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid und Acrylnitril durch anschließende Hydrierung erhaltenen Monoamine haben ein gewisses Interesse zur Synthese von Eulan-Derivaten<sup>4)</sup> (Präparate zum Mottenechtmachen von Wolle). Weiterhin sind solche Amine, die eine Sulfonamid-Gruppe tragen und bei denen die NH<sub>2</sub>-Gruppe über einen aliphatischen Rest an den Kern gebunden ist, für die Sulfonamid-Therapie von Bedeutung. So zeigte z. B. das hydrierte, aus diazotiertem p-Aminobenzolsulfamid und Acrylnitril erhaltene Amin nach Untersuchungen von Prof. Domagk, Elberfeld eine dem Marfanil ähnliche Wirkung.



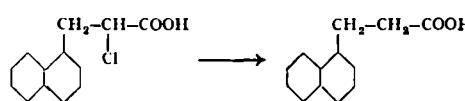
Von den zugänglich gewordenen Carbonsäuren interessieren vor allem die Aminocarbonsäuren zur Herstellung von Linearpolymeren. So wurde z. B. aus diazotiertem p-Nitranilin und Acrylsäure die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-Nitrophenyl)-propionsäure erhalten, die durch Reduktion in die p-Aminophenyl-propionsäure übergeht.



Eine homologe Verbindung der p-Aminobenzoësäure wurde aus ihrem Diazoniumsalz durch Umsetzung mit Acrylnitril und nachfolgender Reduktion erhalten.



Auch Naphthylpropionsäure, die als nächst höheres Homologes der Naphthylessigsäure als Phytohormon wirksam ist, kann aus diazotiertem  $\alpha$ -Naphthylamin und Acrylsäure durch Austausch des Halogenatoms gegen Wasserstoff erhalten werden.



Die Untersuchungen der Biologischen Abteilung Leverkusen ergeben, daß Buschbohnenblätter, die mit einer 0,01–0,025 proz. Lösung von naphthylpropionsaurem Natrium behandelt waren, nach etwa 8 Tagen starke Bewurzelung zeigten. Wegen der bei Überdosierung auftretenden toxischen Wirkung bei Konzentrationen oberhalb 0,025% ist eine praktische Verwendung der Substanz bisher nicht möglich.

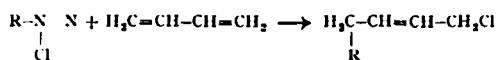
## Umsetzungen mit konjugiert ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Wie Meerwein und Mitarbeiter<sup>2)</sup> in Vorversuchen festgestellt haben, reagieren auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die konjugierte Doppelbindungen enthalten, wie Butadien, ähnlich mit Diazonium-Verbindungen wie  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen. Wir versuchten daher, die Reaktion auf die uns zugänglichen Dien-Kohlenwasserstoffe anzuwenden und sie später auf einfache Kohlenwasserstoffe und

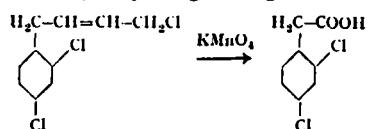
<sup>3)</sup> Die katalytischen Hydrierungen wurden von Dr. Schröder ausgeführt. Die direkte Hydrierung der chlorhaltigen Produkte war mit Schwierigkeiten verbunden. Durch die leichte Abspaltbarkeit der Salzsäure wurde der Katalysator z. T. aufgelöst bzw. vergiftet.

<sup>4)</sup> Vgl. diese Ztschr. 59, 145 [1947].

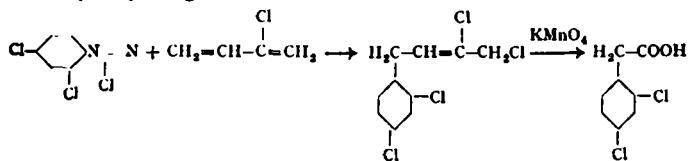
ihre Substitutionsprodukte zu übertragen. So lagert z. B. Butadien unter den erwähnten Versuchsbedingungen den der Diazonium-Verbindung zu Grunde liegenden Arylrest und Chlor an. Die Anlagerung erfolgt in 1,4-Stellung und führt zu 1-Phenyl-4-chlor-2,3-butene



Die Konstitution wurde sichergestellt durch Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat unter milden Bedingungen, wobei 2,4-Dichlorphenylessigsäure gefaßt wurde.



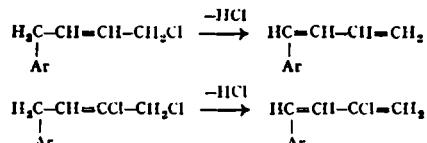
Die Bildung der Dichlorphenylessigsäure setzt voraus, daß die Doppelbindung in 2,3-Stellung verlagert wurde und damit eine 1,4-Addition erfolgt ist. In gleicher Weise reagiert auch Chlorbutadien. Aus 2,4-Dichlorphenyl-diazoniumchlorid und Chlorbutadien wurde 1-(2'-4'-Dichlorphenyl)-3,4-Dichlorbuten-2,3 nach folgendem Schema erhalten, das bei der Oxydation ebenfalls 2,4-Dichlorphenylessigsäure liefert.



Die Kondensationsprodukte sind gelbe Öle, die bei etwa 150°/4 mm sieden und im Gegensatz zu den Ausgangskohlenwasserstoffen nicht mehr polymerisierbar sind. Die Ausbeuten sind auch hier sehr von den angewandten Diazonium-Verbindungen sowie von den Reaktionsbedingungen abhängig. So wurden z. B. mit diazotiertem 2,4-Dichloranilin, Nitranilin, Aminobenzonitril und Chlorbutadien Ausbeuten von etwa 70% erzielt, während bei Verwendung von p-Chloranilin nur 45% und mit Anilin nur 20% erhalten werden konnten. Es ist außerdem wesentlich, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten, um die Bildung von Halogenbenzol zurückzudrängen. Die Menge des angewandten Kupferchlorids ist von Fall zu Fall verschieden und hängt von der Zerfallsgeschwindigkeit der Diazonium-Verbindung ab. Die Aufarbeitung der bei Verwendung von Butadien erhaltenen Kondensationsprodukte war schwierig, da bei der Destillation infolge Salzsäure-Abspaltung ein Teil verharzte.

Die auf diese Art leicht zugänglichen Arylchlorbutene sind in verschiedener Hinsicht von Interesse. Sie stellen, wie W. Graulich, Kautschuk-Zentrallabor Leverkusen, fand, ausgezeichnete Regler für die Emulsionspolymerisation von Butadienpolymeraten dar. Ihr Zusatz zu Polymerisationsansätzen bewirkt einen gleichmäßigen Verlauf der Polymerisation ohne die Polymerisationsgeschwindigkeit zu beeinflussen und führt zu besserer Verarbeitbarkeit und Plastizität der Polymerisate.

Die Arylchlorbutene stellen weiterhin wertvolle Zwischenprodukte dar für die daraus durch Salzsäure-Abspaltung erhältlichen 1-Arylbutadiene, die durch dieses Verfahren ebenfalls leicht zugänglich geworden sind. Die Verwendung der verschiedenen Diazonium-Verbindungen erlaubt außerdem die Einführung der verschiedenartigsten Substituenten in den Arylrest. Auf diese Art konnten erstmalig kernsubstituierte Chlor-, Nitro- und Cyangruppen-haltige Arylbutadiene und substituierte 1-Aryl-3-chlorbutadiene erhalten werden.

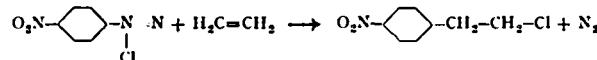


Die Salzsäure-Abspaltung vollzieht sich schon in der Kälte durch Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge und verläuft quantitativ, so daß die Produkte auch in sehr guter Ausbeute erhältlich sind. Sie stellen gelbe Öle dar, die auf Zusatz von Benzoylperoxyd oder bei längerem Aufbewahren poly-

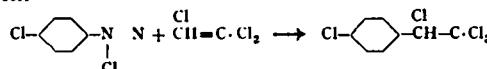
merisieren. Bei höherer Temperatur wird die Polymerisation beschleunigt, so daß bei der Destillation der weitaus größte Teil verharzt. Die Arylbutadiene sind wertvolle Komponenten für die Mischpolymerisation. Besonders günstige Ergebnisse wurden bei einem Mischungsverhältnis von einem Teil Arylbutadien mit drei Teilen Butadien erzielt.

### Umsetzungen mit einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen

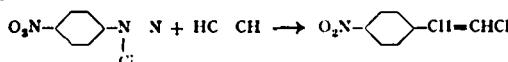
Die Umsetzung von Diazoniumverbindungen mit einfachen ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Äthylen, Isobutylene, Diisobutylene, verläuft ebenfalls unter Anlagerung von Arylrest und Chlor an die Doppelbindung. Aus Äthylen und p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid wurde z. B. p-Nitrophenylchloräthan erhalten.



Durch Abspaltung von Salzsäure entstehen substituierte Styrole. Auch Chlorkohlenwasserstoffe wie Trichloräthylen, Allylchlorid u. a. reagieren, wie F. Muth in unserem Laboratorium feststellte, ebenfalls unter Addition von Arylrest und Chlor an die Doppelbindung, wobei Produkte mit insekticiden Eigenschaften erhalten werden.



Die Acetylen-Bindung verhält sich Diazonium-Verbindungen gegenüber ähnlich wie die Kohlenstoffdoppelbindung. So entstand aus p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid und Acetylen p-Nitrophenylchloräthylen



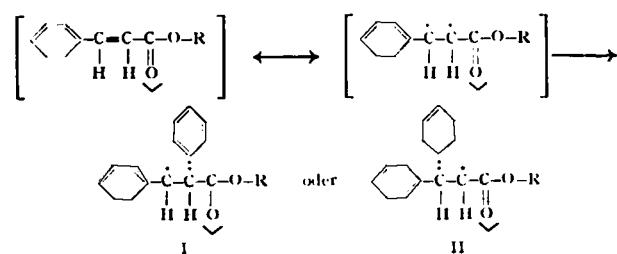
Die Umsetzungen mit Acetylen und Äthylen wurden im Autoklaven unter den bekannten Bedingungen ausgeführt. Nach bisherigen Versuchen war es nicht möglich, die Ausbeute über 20% zu steigern.

Die vorstehend geschilderten Ergebnisse sind in deutschen Patentanmeldungen niedergelegt<sup>5)</sup>. Sie sind teilweise in einer 1944 nachträglich erschienenen Veröffentlichung von C. F. Koelsch<sup>6)</sup> enthalten, in der ebenfalls die Anlagerung von Diazoniumsalzen an Acrylsäure-Derivate beschrieben ist. Auch die Arylbutadiene wurden im Rahmen einer Untersuchung über „Diels-Alder“-Addition von E. Cöpper und G. Ropp<sup>7)</sup> näher beschrieben. Bezuglich ihrer Herstellung wird auf einen Bericht über „Deutsche Erfindungen während des Krieges“ verwiesen<sup>8)</sup>. Die Arbeit bringt eine verbesserte Herstellungsvorschrift für p-Nitrophenylbutadien und gibt einen Schmelzpunkt von 78° an, während das Produkt von uns als Öl beschrieben wurde.

### Der Reaktionsmechanismus

Es ist von verschiedenen Seiten der Versuch gemacht worden, die „Meerwein-Reaktion“ elektronenchemisch zu deuten. Während Meerwein<sup>2)</sup> einen Ionenmechanismus vorschlägt, nehmen C. F. Koelsch und V. Boekelheide<sup>9)</sup> einen Ablauf der Reaktion über Radikale an. Die Frage ist z. Zt. noch nicht eindeutig entschieden. Vieles spricht jedoch für einen atomaren Verlauf der Reaktion über Radikale und wir geben in folgendem eine Deutung, die schon vor Jahren von F. Suckfüll im Leverkusener Azo-Laboratorium entwickelt wurde und die sich weitgehend mit den amerikanischen Anschauungen deckt.

Wir betrachten zunächst die Reaktion mit Zimtsäureester



<sup>5)</sup> J. 71239 v. 29. 12. 1941, Erf. E. Müller, S. Petersen, O. Bayer; J. 71426 v. 20. 1. 1942, Erf. E. Müller, S. Petersen, O. Bayer; J. 73216 v. 22. 9. 1942, Erf. E. Müller, O. Bayer, F. Muth, S. Petersen; J. 73699 v. 27. 11. 1942, Erf. W. Graulich, E. Müller; J. 73724 v. 1. 12. 1942, Erf. E. Müller, W. Graulich.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 66, 412 (1944).

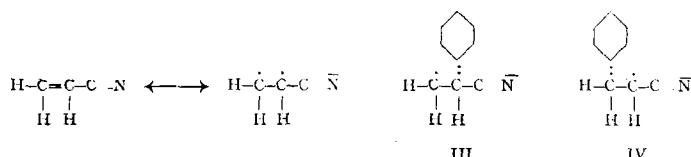
<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 2283 (1948).

<sup>8)</sup> E. Müller: „The Action of aromatic Diazo-Compounds on aliphatic unsaturated Compounds“, PB 737, Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington, D. C.

Wird das Phenyl-Radikal in  $\alpha$ -Stellung angelagert, dann wird das neu gebildete Radikal I zur Stabilisierung den linksstehenden Phenyl-Rest heranziehen können, die übrigen Teile der Moleköl sind über zwei einfache Bindungen hinweg getrennt und können zur Stabilisierung nicht beitragen. Erfolgt die Anlagerung in  $\beta$ -Stellung, so kann die Stabilisierung des Radikals II mit Hilfe der Carboxyl-Gruppe erfolgen.

Nach den allgemeinen Anschauungen über Bildung und Stabilisierung von Radikalen ist also der Weg über Radikal I, d. h.  $\alpha$ -Arylierung, im Fall der Zimtsäureester der begünstigte.

Betrachten wir dagegen die Reaktion mit Acrylnitril

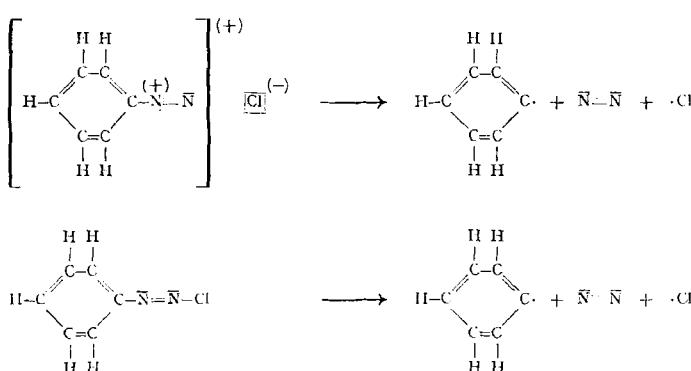


Lagert sich das Arylradikal an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom an, so entsteht ein völlig unstabiles Alkylradikal III (der Phenyl-Rest und die Nitril-Gruppe sind über zwei einfache Bindungen hinweg getrennt und können zur Mesomerie für das Radikal nicht mehr herangezogen werden).

Erfolgt dagegen die Anlagerung in  $\beta$ -Stellung, so wird das entstehende Radikal IV durch die Mesomeriemöglichkeit mit der  $C\equiv N$ -Gruppe stabilisiert. In diesem Fall ist also die Arylierung in  $\beta$ -Stellung begünstigt, das gleiche trifft auch für den analogen Fall des Methylvinylketons und der Acrylsäure zu.

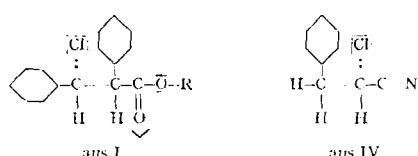
Der Reaktionsverlauf über freie Radikale steht also völlig in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, denen zufolge  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonyl- bzw. Cyan-Verbindungen in  $\beta$ -Stellung aryliert werden, wenn in  $\beta$ -Stellung nur ein aliphatischer Rest steht, dagegen in  $\alpha$ -Stellung, wenn in  $\beta$ -Stellung ein aromatischer Rest steht.

Die Entstehung von Phenylradikal aus Phenylazoniumchlorid bzw. dem den Diazotaten entsprechenden unpolaren Phenylazochlorid zieht zwangsläufig die Bildung von aktiven Chloratomen nach sich.



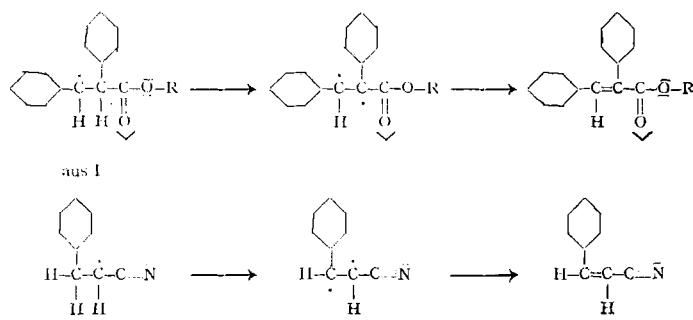
Das aktive Chlor wirkt auf das bei den Meerwein-Reaktionen als reaktionsförderndes Lösungsmittel angewandte Aceton chlorierend. Damit ist auch das nach der Meerweinschen Formulierung vollkommen unverständliche Auftreten beträchtlicher Mengen von Chloracetan (s. Meerwein<sup>2</sup>) erklärt.

Das aktive Chlor kann weiterhin mit den gebildeten Radikalen I bzw. IV reagieren, so daß auch das Auftreten der chlorhaltigen Reaktionsprodukte zwanglos erklärt ist:

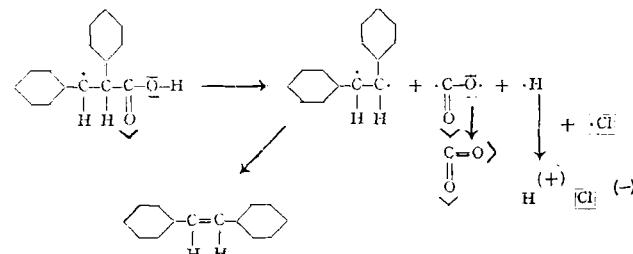


Weiter können die primär gebildeten Radikale I und IV durch Abspaltung atomaren Wasserstoffs, der mit dem aktiven (atomaren) Chlor  $HCl$  ergibt, unter Rückbildung der Doppelbin-

dung stabilisiert werden, so daß im Endeffekt Substitution eines H durch Aryl (in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung) eingetreten ist.



Endlich kann, etwa im Fall der Zimtsäure, die Stabilisierung des primär entstehenden Radikals unter Decarboxylierung zum Stilben erfolgen.



Damit sind alle Erscheinungen, die bei dieser Reaktion auftreten, befriedigend geklärt.

## Experimenteller Teil

### I. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-nitrophenyl)-propionitril.

4,2 kg p-Nitranilin werden in 18 l Salzsäure (9 l konz. Salzsäure + 9 l Wasser) heiß gelöst und nach dem Abkühlen auf 30–40° 24 kg Eis hinzugefügt. Sodann läßt man bei gutem Rühren innerhalb weniger Minuten 7,3 l einer 30proz. Natriumnitrit-Lösung einlaufen. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird nach dem Absaugen mit einer Lösung von 1,76 kg Acrylnitril in 15 l Aceton versetzt. Nach Zugabe von 600 g Kupferchlorid beginnt nach kurzer Zeit bei etwa 18° die Stickstoff-Entwicklung. Gleichzeitig scheidet sich das feste Reaktionsprodukt ab. Durch Eiskühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht höher als etwa 30° ansteigt. Nach beendeter Reaktion saugt man das Nitril ab und kryallisiert aus Methanol um.

Ausbeute: 5,3 kg, Fp 110°.

$C_9H_7O_2N_2Cl$  (210,5) Ber. C 51,3 H 3,32 N 13,3 Cl 16,86  
Gef. C 51,3 H 3,4 N 12,9 Cl 16,7

### II. p-Nitrozimtsäurenitril.

5,2 kg  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(p-Nitrophenyl)-propionitril werden in 20 l Alkohol gelöst und eine Lösung von 4 kg Natriumacetat in 8 l Wasser hinzugefügt. Nach 10 h Kochen hat sich das in Alkohol schwerlösliche p-Nitrozimtsäurenitril abgeschieden und wird aus Chlorbenzol umkryallisiert. Ausbeute: 3,6 kg Fp 200°

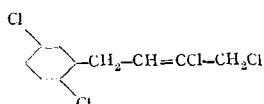
### III. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(4-sulfamidophenyl)-propionitril.

172 g 4-Aminophenylsulfamid werden in verdünnter Salzsäure, die aus 1 l Wasser und 240 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure bereitet ist, gelöst und bei 0–5° mit einer Lösung von 69 g Natriumnitrit und 400 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert. Nach Zusatz von 500 cm<sup>3</sup> Aceton, in denen 70 g Acrylnitril gelöst sind, gibt man nach und nach 50 g Kupferchlorid in kleinen Anteilen zu. Bei 36–40° beginnt eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung unter Abscheidung eines roten Öles, das nach beendeter Reaktion abgetrennt wird. Durch Kühlung hält man die Reaktionstemperatur unterhalb von 40°. Nach etwa 20 min ist die Umsetzung beendet. Ausbeute: 240 g.

Das Reaktionsprodukt wird in 700 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 250 g Zink in kleinen Portionen eingetragen, wobei sich die Lösung allmählich bis zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion erwärmt man noch 1 h auf dem Wasserbad, saugt von dem Rückstand heiß ab und dampft im Vakuum ein. Das zurückbleibende Öl wird mit Wasser versetzt, wobei sich das  $\beta$ -(4-Sulfamidophenyl)-propionitril krystallin ausscheidet. Es schmilzt, aus Methanol umkryallisiert, bei 185°.

$C_9H_10O_2N_2S$  (210) Ber. C 51,43 H 4,76 S 15,24  
Gef. C 51,9 H 4,7 S 15,15.

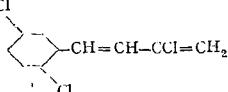
#### IV. 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3,4-dichlor-butene-2,3.



3,24 kg 2,5-Dichloranilin werden in 30 l Salzsäure (10 l konz. Salzsäure + 20 l Wasser) unter Rühren in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen trägt man 10 kg Eis ein und diazotiert (1,36 kg Natriumnitrit in 10 l Wasser gelöst). Zur Diazoniumsalz-Lösung gibt man 18 l Aceton, die 2 kg 3-Chlorbutadien gelöst enthalten. Auf Zusatz von 800 g Kupferchlorid steigt nach kurzer Zeit bei gutem Rühren die Temperatur von 26° auf 30° an, gleichzeitig setzt die Stickstoff-Entwicklung ein. Durch rechtzeitige Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 35° steigt. Nach 1 h ist die Umsetzung beendet und das Aceton wird mit etwa vorhandenem Trichlorbenzol abgeblasen. Nach dem Erkalten zieht man das als dunkles Öl ausgeschiedene Reaktionsprodukt von der Kupferchlorid-Lösung ab, wäscht mit Wasser und destilliert im Hochvakuum. Kp 134–138°/1 mm. Ausbeute: 3,66 kg.

#### V. 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3-chlorbutadien.

216 g 1-(2,5-Dichlorphenyl)-3,4-dichlor-butene-2,3 werden in 1 l Methanol gelöst und mit 480 cm<sup>3</sup> einer 20%igen methylalkoholischen Kalilauge versetzt. Nach 24 h haben sich 58 g Chlor-kalium abgeschieden (Ber. 59,2). Man saugt von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt das entstandene Öl von der wäßrigen Schicht ab. Es siedet nach dem Trocknen über Chlortalcum bei 120 bis 125°/2 mm, wobei ein großer Teil infolge Polymerisation verharzt.



C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (233,5) Ber. C 51,3 H 2,99 Cl 45,6  
Gef. C 50,78 H 3,4 Cl 44,9.

#### Neu hergestellte Verbindungen

Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 45°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH=CH·CN	Fp 161°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 164–165°/15 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 110°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·CN	Fp 202°
H <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 170°/15 min
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Fp 90°
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·CN	Fp 160°
H <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Kp 126–130°/2 mm
NC <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN	Kp 159°/1 min
(H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> → Diisocyanat	Kp 138°/0,3 min
NC·CHCl·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·CN*)	Fp 106°
NC·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CN*)	Fp 125°
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> *) → Diiso.	Kp 239–240°/0,3 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	Fp 131°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·COOH	Fp 280°
Cl <sub>2</sub> <sup>2,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CHCl·COOCH <sub>3</sub>	Kp 145°/2 min
Cl <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH**	Fp 156°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>3</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CN	Fp 185°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>3</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub>	Fp 146°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>3</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )COOH	Fp 266°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>3</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> ·COOH	Fp 168°
H <sub>2</sub> N·SO <sub>3</sub> <sup>4</sup> ·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH=CH·COOH	Fp 285°
O <sub>2</sub> N <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 155–160°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 175–180°/2 mm
Cl <sub>2</sub> <sup>3,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 160–166°/3 mm
Cl <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 128–131°/2 mm
NC <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CCl·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 174–180°/4 mm
Cl <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 112–116°/2 mm
Cl <sub>2</sub> <sup>3,4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 145–150°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH=CH·CH <sub>2</sub> Cl	Kp 160–165°/2 mm
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl	Fp 49°
O <sub>2</sub> N <sup>4</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCl	Fp 126°

\*) Derivate des Benzidins.

\*\*) Derivat des Naphthalins.

Eintrag am 25. Nov. 1948 FA 1681

## Über die Synthese von Mono- und Dicarbonsäureamiden aus Kohlenwasserstoffen und Harnstoffchlorid

Von Dr. H. HOPFF und Dr. H. OHLINGER

Aus dem Z.K.-Laboratorium Z der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

Das Harnstoffchlorid (Carbamidsäurechlorid) NH<sub>2</sub>·CO·Cl ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Mittel um bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid die -CO-NH<sub>2</sub>-Gruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen<sup>1</sup>). Wenn diese elegante Reaktion bisher keine präparative Verwendung gefunden hat, so liegt dies in erster Linie daran, daß das Harnstoffchlorid außerordentlich leicht zersetztlich ist. Nach kurzer Zeit beginnt das Produkt sich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zu trüben und sich allmählich in feste Kondensationsprodukte umzuwandeln. Außerdem haftet der von Gattermann angegebenen Darstellungsvorschrift: Überleiten von Phosgen bei 400°, der Nachteil an, daß Ammoniumchlorid bei dieser Temperatur stark sublimiert und nach kurzer Zeit die Apparatur verstopft.

Im Hinblick auf die billige Rohstoffbasis des Harnstoffchlorids und die durch das obige Verfahren erzielbaren guten Ausbeuten an Carbonsäuren haben wir die Gattermannsche Reaktion nochmals näher untersucht. Dabei ist es gelungen, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die seither der praktischen Verwendung des Harnstoffchlorids entgegenstanden.

Fußend auf einer Beobachtung von Rupe und Labhardt<sup>2</sup>) stellen wir das Carbamidsäurechlorid durch direkte Umsetzung von Ammoniak und Phosgen in äquimolekularem Verhältnis bei etwa 400° her. Das Produkt wird dabei als wasserhelle Flüssigkeit in 90–95% Ausbeute erhalten. Verstopfungen der

Apparatur treten nur in ganz geringfügigem Maßstabe auf. Die Menge des festen Sublimats bewegt sich in der Höhe von etwa 2–3% des entstandenen Harnstoffchlorids. Die benutzte Apparatur ist sehr einfach und ergibt sich aus folgender Skizze:

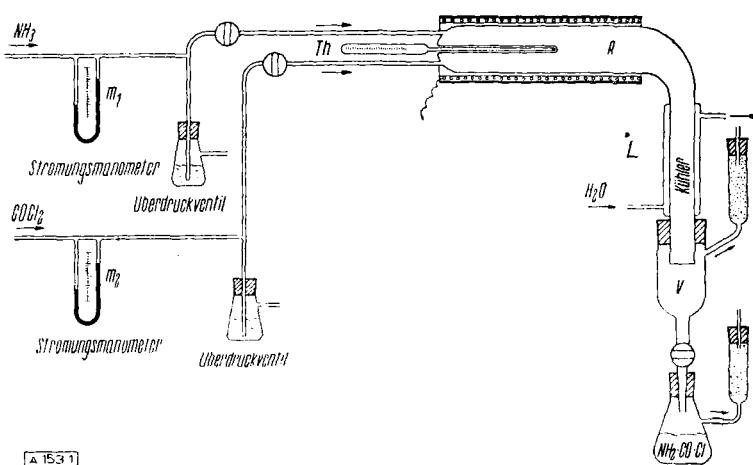


Bild 1  
Darstellung von Harnstoffchlorid aus Ammoniak und Phosgen

Ammoniak und Phosgen werden in äquivalenten Gasströmen in die auf 400–450° geheizte Reaktionskammer R geleitet. Es ist hierbei erforderlich, um einen größeren Überschuss einer der beiden Komponenten mit Sicherheit zu vermeiden, die Geschwindigkeit der beiden Gasströme durch Stromungsmanometer m<sub>1</sub> und m<sub>2</sub> exakt zu messen.

Die Reaktionsgleichung lautet:  $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})=\text{NH}_3 \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{Cl}) + \text{HCl}$

<sup>1</sup>) Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 244, 29 [1888].

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 236 [1900] Ann.