

Über die Reduktion aromatischer Diazoverbindungen mit Äthern, 1.3-Dioxolanen und tertiären Aminen

Von Prof. Dr. H. MEERWEIN, Dr. H. ALLENDÖRFER¹⁾, Dr. P. BEEKMANN²⁾, Dr. FR. KUNERT, Dr. H. MORSCHEL³⁾, Dr. F. PAWELLEK⁴⁾ und Dr. KL. WUNDERLICH

Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Es wird die Reduktion aromatischer Diazoverbindungen zu den entspr. ArH-Verbindungen in wäßriger, acetat-gepufferter Lösung unter Verwendung der mit Wasser mischbaren Äther: Dioxan, Tetrahydrofuran, Glykol-dimethyläther und 1.3-Dioxolan beschrieben. Als Oxydationsprodukte der Äther entstehen deren Monoxy-Verbindungen. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert. Die Reaktion der Aryldiazonium-fluoroborate mit Isobornyl-alkyläthern in Acetonitril-Lösung liefert neben den ArH-Verbindungen an Stelle der erwarteten, bekannten O-Alkyl-campheroxonium-fluoroborate unter Mitbeteiligung des Acetonitrils Nitrilium-fluoroborate. Bei der Reduktion verschiedener Diazonium-fluoroborate mit 2-Methyl- und 2-Phenyl-1.3-dioxolan konnten die neben den ArH-Verbindungen als Oxydationsäquivalente entstehenden Carbonium-Oxonium-fluoroborate in guten Ausbeuten isoliert werden. Tertiäre Amine reduzieren die Diazonium-fluoroborate in Acetonitril-Lösung zu den entspr. ArH-Verbindungen unter Übertragung eines α -ständigen Hydrid-Ions und Bildung von Carbonium-Immonium-fluoroboraten.

Einleitung

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen⁵⁾ fanden wir, daß die Reduktion aromatischer Diazoverbindungen zu den entspr. ArH-Verbindungen viel leichter als mit Alkoholen mit Äthern gelingt, und zwar verwandten wir für die Reduktionen in wäßriger Lösung die mit Wasser mischbaren Äther: Dioxan, Tetrahydrofuran, Glykoldimethyläther und das 1.3-Dioxolan. Diese Abwandlung der klassischen von Peter Griess im Jahre 1864 gefundenen Entaminierungsreaktion⁶⁾ primärer aromatischer Amine hat vor der Verwendung von Alkoholen den Vorteil, daß die bei den Alkoholen als Sekundärreaktion auftretende Phenoläther-Bildung fortfällt.

Reduktionen in wäßriger Lösung

Die Reduktionen der Diazoniumsalze mit den oben genannten Äthern verlaufen in wäßriger Lösung mit der erforderlichen Geschwindigkeit nur nach Abpufferung der freien Mineralsäure durch Zusatz von Natriumacetat⁷⁾. Auf $\frac{1}{4}$ Mol der in üblicher Weise bereiteten Diazoniumchlorid-Lösung (250 cm³) verwenden wir 150–300 cm³ des betreffenden Äthers. Zu der so erhaltenen auf -5°C abgekühlten Reaktionsmischung läßt man langsam eine wäß-

rige Natriumacetat-Lösung zufließen. Bei den nitrierten und mehrfach halogenierten Diazoniumchlorid-Lösungen setzt die Stickstoff-Entwicklung sofort nach Zugabe der ersten Tropfen der Natriumacetat-Lösung ein. Bei den positiv substituierten Diazoniumchloriden ist dagegen ein größerer Überschuß an Natriumacetat (bis zu 2 Mol für 1 Mol freie Salzsäure) erforderlich. Die Stickstoff-Entwicklung beginnt je nach der Natur des Diazoniumchlorids und der Art des Äthers bei -5°C bis $+15^{\circ}\text{C}$. Über die bei dieser Arbeitsweise mit den verschiedenen Äthern erzielten Ausbeuten an ArH-Verbindungen unterrichtet Tabelle 1.

Die reduzierende Wirkung der Äther ist unterschiedlich. Sie nimmt in der Reihenfolge: Glykol-dimethyläther < Dioxan \cong Tetrahydrofuran < 1.3-Dioxolan zu. Das geht einerseits aus den oben angegebenen Ausbeuten an ArH-Verbindungen, andererseits aus den auf Grund der

Angewandter Äther	$K \times 10^4 \text{ min}^{-1}$
Glykoldimethyläther	13,5
Dioxan	21,6
Tetrahydrofuran	26,5
1.3-Dioxolan	757,4

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in verschiedenen Äthern. (Angewandt $\frac{3}{1000}$ Mol = 0,525 g p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in 25 cm³ des Äthers + 5 cm³ Wasser, Temp. 35°C)

Diazoniumchlorid aus	Reduktionsprodukt	Ausbeute in % mit			
		Dioxan	Tetrahydrofuran	Glykol-dimethyläther	1.3-Dioxolan
Anilin	Benzol	68,1	70,4	—	—
Mesidin	Mesitylen	64,2	—	—	—
p-Chloranilin ...	Chlorbenzol	83,9	85	68,9	98,2
o,p-Dichloranilin	m-Dichlorbenzol	88,3	84,1	70,3	84,6
p-Nitranilin	Nitrobenzol	84,2	84	74,7	84,3
p-Aminobenzoesäure-äthylester	Benzoesäure-äthylester	—	83,2	—	—
p-Anisidin	Anisol	—	70,4	—	—

Tabelle 1

¹⁾ Dissert., Marburg 1950.

²⁾ Dissert., Marburg 1947.

³⁾ Dissert., Marburg 1957.

⁴⁾ Dissert., Marburg 1941.

⁵⁾ H. Meerwein, E. Büchner u. K. van Emster, J. prakt. Chem. (2) 152, 237 [1939].

⁶⁾ Philos. Trans. Roy. Soc. London 152, 683 [1864]; Liebigs Ann. Chem. 137, 67 [1866].

⁷⁾ Auch die Reduktion der Diazoniumsalze durch Alkohole wird durch Zusatz von Natriumacetat stark gefördert (R. Huisgen u. A. Fricker, Liebigs Ann. Chem. 573, 186 [1951]).

Stickstoff-Abspaltung bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten hervor, die infolge der Unlöslichkeit der Diazoniumsalze in den Äthern unter Zusatz von 20% Wasser durchgeführt werden mußten. Die Reaktion verläuft infolge des großen Äther-Überschusses monomolekular.

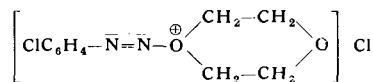
Sehr eindrucksvoll kommt bei den Reduktionen mit Äthern die aktive Beteiligung der Äther bei der Spaltung der Diazoverbindung zum Ausdruck. Die

Spaltung der Diazoverbindung wird durch die Äther ausgelöst. Dasselbe gilt auch für die Reduktion der Diazoniumsalze mit Alkoholen⁸⁾ sowie für eine ganze Reihe anderer, unter Stickstoff-Abspaltung verlaufender Reaktionen aromatischer Diazoverbindungen, so für die Umsetzungen mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindun-

⁸⁾ R. Huisgen u. H. Nataka, Liebigs Ann. Chem. 573, 188 [1951].

gen⁹⁾ und mit Tetramethyl-thioharnstoff¹⁰⁾ sowie für die Bildung der Arylsulfonsäurechloride aus den Aryl-diazoniumchloriden und Schwefeldioxyd¹¹⁾. Offenbar verschiebt der jeweilige Reaktionspartner bei der Annäherung an das Diazonium-Ion dessen Elektronenverteilung zu Gunsten der labilen, leicht zerfallenden Grenzform mit dem Elektronensextett am zweiten Stickstoff-Atom.

Die intermediäre Bildung eines echten Additionsproduktes aus den Äthern und dem Diazonium-Ion halten wir für wenig wahrscheinlich. Zwar erhielten wir ein ausgezeichnet kristallisierendes Salz aus p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Dioxan im Molverhältnis 1:1, dem möglicherweise folgende Formel zukommt:



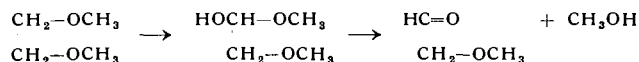
Das Salz erwies sich jedoch als ungewöhnlich beständig und zeigt auch nach drei Monate langem Aufbewahren bei Raumtemperatur keine Veränderung. Es zersetzt sich erst bei 75 °C¹²⁾, so daß es als Zwischenprodukt bei der bei viel niedrigerer Temperatur verlaufenden Reduktion der Diazoverbindungen in wäßriger Lösung nicht in Frage kommt.

Die für die Reduktionen verwendeten Äther werden im Verlaufe der Reaktion unter Abgabe eines α -ständigen Wasserstoff-Atoms¹³⁾ zu den entsprechenden Monoxy-Verbindungen oxydiert. Aus dem Dioxan wird das Monoxy-dioxan (I), aus dem Tetrahydrofuran das α -Oxy-tetrahydrofuran (II)



Trotz der großen Wasserlöslichkeit der beiden Verbindungen gelang es, das Monoxy-dioxan (Kp₁₁ 99 °C, Fp 39 °C) in einer Ausbeute von 39,5%, das α -Oxytetrahydrofuran (Kp₁₄ 69–70 °C) in einer Ausbeute von 37,4% zu isolieren. Beide Verbindungen sind bekannt. Als cyclische Halbacetale geben sie mit den üblichen Carbonyl-Reagentien leicht gut definierte Derivate von γ - bzw. δ -Oxyaldehyden, die zu ihrer Charakterisierung und Identifizierung herangezogen wurden¹⁴⁾.

Bei den Reduktionen mit dem Glykol-dimethyl-äther entsteht als Oxydationsäquivalent Methoxyacetaldehyd, der als p-Nitrophenylhydrazon (Fp 119 °C) in einer Ausbeute von 46,4% isoliert wurde.



⁹⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (2) 152, 245 [1939].

¹⁰⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., Chem. Ber. 90, 851 [1957].

¹¹⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., ebenda 90, 844 [1957].

¹²⁾ Das stimmt mit der Beobachtung von W. Smith u. Ch. E. Waring (J. Amer. chem. Soc. 64, 469 [1953]) überein, wonach feste Diazoniumchloride unter Dioxan lange Zeit unverändert haltbar sind.

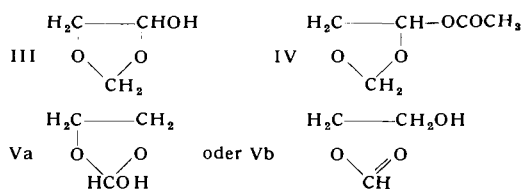
¹³⁾ Damit wird der von L. Melander (Chem. Abstr. 1952, 7534) sowie von G. P. Miklukhin u. A. F. Rekasheva (Chem. Abstr. 1953, 4855) durch Verwendung von tritium-haltigem bzw. deuteriertem Alkohol geführte Nachweis in willkommener Weise bestätigt, daß sich bei der Reduktion der Diazoniumsalze mit Alkoholen eines der α -ständigen Wasserstoff-Atome und nicht das Wasserstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe mit der Aryl-Gruppe zur ArH-Verbindung vereinigt.

¹⁴⁾ Aus dem Monoxydioxan wurden erhalten das 5-Hydroxy-3-oxapentanal-p-nitrophenylhydrazon (Fp 141 °C) und das entsprechende o,p-Dinitrophenylhydrazon (Fp 136 °C) in guter Übereinstimmung mit den Angaben von R. K. Summerbell u. L. K. Rothen (J. Amer. chem. Soc. 63, 3243 [1941]) und W. E. Parham, (ebenda 69, 2450 [1947]; 77, 6393 [1955]). Aus dem α -Oxy-tetrahydrofuran erhielten wir das γ -Oxybutyraldehyd-oxim (Kp₂ 145 °C) und das o,p-Dinitrophenylhydrazon (Fp 117 °C) in Übereinstimmung mit den Angaben von R. Paul u. S. Tchelitcheff (Bull. Soc. chim. France 1948, 201).

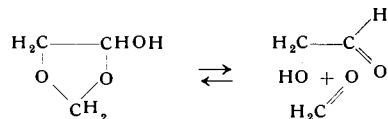
Das bei den Reduktionen mit 1,3-Dioxolan neben den ArH-Verbindungen zu erwartende Monoxy-1,3-dioxolan ließ sich aus der wäßrigen Lösung nicht isolieren. Dagegen erhält man beim Eintragen von p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in eine Suspension von überschüssigem, fein gemahlenem Natriumacetat in 1,3-Dioxolan in etwa 35% Ausbeute ein Öl (Kp₃ 48 °C – Kp₂ 52 °C), das auf Grund der Elementaranalyse (C = 42,9%, H = 6,4%), der OH-Bestimmung (OH = 8,7%) und der Acetyl-Bestimmung (CH₃CO = 16,25%) aus einem Gemisch annähernd gleicher Teile eines Monoxy-1,3-dioxolans und dessen Acetyl-Verbindung besteht.

Das Produkt ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, färbt sich beim Erwärmen mit Laugen intensiv gelb, reduziert Fehlingsche Lösung stark bereits in der Kälte und rötet fuchsin-schweifige Säure. Mit p-Nitro-phenylhydrazin entsteht Glyoxal-p-nitrophenylsazon (Fp 302–307 °C) in einer Ausbeute von etwa 30%. Mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid erhält man das 3,5-Dinitrobenzoat des Glykolmonoformiats (Fp 69–70 °C, Misch-Fp mit einem Vergleichspräparat 69–70 °C) in 23% Ausbeute.

Das bei der Reduktion des p-Chlorbenzoldiazoacetats mit 1,3-Dioxolan erhaltene Produkt besteht danach aus einem Gemisch von 4-Oxy-1,3-dioxolan (III), dessen Acetyl-Verbindung (IV) und 2-Oxy-1,3-dioxolan = Glykolmonoformiat (Va und Vb):



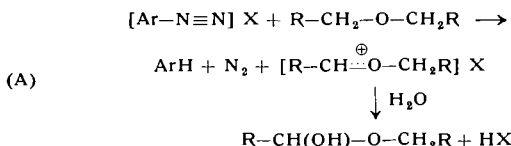
Das 4-Oxy-1,3-dioxolan stellt den einfachsten Vertreter der von E. Späth¹⁵⁾ eingehend untersuchten Aldoxane dar. Beim Auflösen in Wasser zerfällt es bis zu einem Gleichgewicht in Formaldehyd und Glykolaldehyd:



Letzterer ist für die oben geschilderten Reaktionen des 4-Oxy-1,3-dioxolans verantwortlich. Wie alle Aldoxane verändert es sich rasch beim Aufbewahren, wobei es seine Löslichkeit in Wasser und die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, verliert.

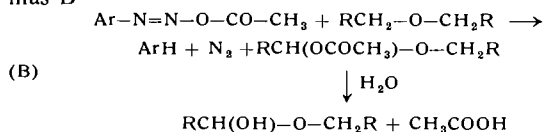
Die Entstehung des 4-Oxy-1,3-dioxolans bzw. dessen Acetyl-Verbindung ist bemerkenswert. Es bildet sich auch bei den Reduktionen in wäßriger Lösung, da wir aus dem nach der Reduktion erhaltenen Reaktionsgemisch mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon (Fp 167,5 °C) in einer Ausbeute von 37% isolieren konnten:

Die vorstehend beschriebenen Reduktionen der Diazoverbindungen in wäßriger, acetat-gepufferter Lösung mit wasserlöslichen Äthern lassen keine eindeutige Entscheidung zu, ob es sich bei ihnen um eine unter Hydrid-Ionen übertragung verlaufende Reaktion des Diazonium-Ions, entsprechend dem Schema A



¹⁵⁾ E. Späth u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 1196 [1943]; 77, 354 [1944].

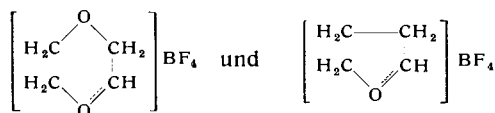
oder um eine Reaktion des kovalenten Diazoacetats unter Übertragung eines Wasserstoff-Atoms im Sinne des Schemas B



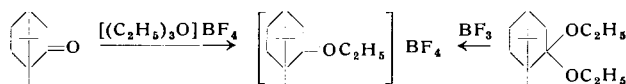
handelt. Wahrscheinlich sind beide Reaktionswege möglich. Bei den in ziemlich stark salzsäuren Lösungen verlaufenden Reduktionen der nitrierten und polyhalogenierten Diazoniumchloride halten wir den ersten Reaktionsweg für wahrscheinlicher, bei der Bildung des 4-Oxy-1.3-dioxolans bzw. dessen Acetyl-Verbindung aus dem p-Chlor-benzoldiazoacetat und 1.3-Dioxolan dürfte es sich dagegen um eine Radikalreaktion im Sinne des Schemas B handeln. Würde die Reaktion nach Schema A verlaufen, so wäre mit Sicherheit die Abspaltung eines Hydrid-Ions von Kohlenstoff-Atom 2 zu erwarten, da in diesem Falle das zurückbleibende Kation stark resonanzstabilisiert ist. Daß Reduktionen im Sinne des Schemas A unter Hydrid-Ionenübertragung verlaufen können, zeigen die folgenden Versuche über die

Reduktion von Diazonium-fluoroboraten mit Äthern und 1.3-Dioxolanen

Stark negativ substituierte Diazoniumsalze werden durch die obengenannten Äther auch ohne Zusatz von Natriumacetat zu den entsprechenden ArH-Verbindungen reduziert. So erhält man beim Eintragen von 2.6-Dinitrobenzoldiazonium-fluoroborat¹⁶⁾ in überschüssiges Dioxan oder Tetrahydrofuran das m-Dinitrobenzol in einer Ausbeute von 89 bzw. 80,9% d.Th. Die als Oxydationsäquivalente zweifellos primär entstehenden Carbonium-Oxonium-fluoroborate ließen sich nicht isolieren. Das

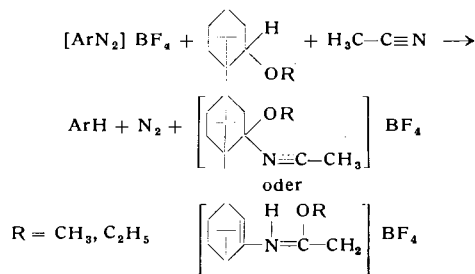


entspricht unseren Erfahrungen über die Existenzfähigkeit der Carbonium-Oxoniumsalze. Sie sind nur dann beständig, wenn, abgesehen von dem stets erforderlichen komplexen Anion, das Carbonium-C-Atom mit einer tertiären Alkylgruppe verbunden ist. Das ist z. B. der Fall bei dem O-Äthylcampher-oxonium-fluoroborat, dessen Darstellung durch Einwirkung von Triäthylloxonium-fluoroborat auf Campher oder durch Einwirkung von Borfluorid auf Campher-diäthylacetal wir bereits früher beschrieben haben¹⁷⁾:

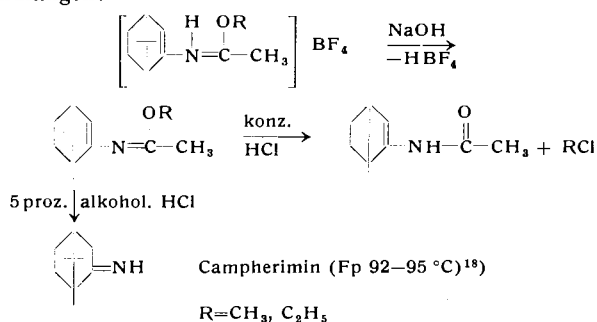


Um die primäre Bildung von Carbonium-Oxoniumsalzen bei der Reduktion der Diazoniumsalze mit Äthern zu beweisen, haben wir 2.4-Dichlor- und 2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat mit Isobornyl-methyl- und -äthyl-äther reduziert. Die Reduktionen verlaufen in Methylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd schlecht unter starker Verharzung, dagegen recht glatt in Acetonitril-Lösung, bei ganz gelindem Anwärmen. Zu unserer Überraschung erhielten wir jedoch neben m-Dichlorbenzol bzw. 2.4.6-Trichlorbenzol nicht das erwartete O-Methyl- bzw. O-Äthylcampher-oxonium-fluoroborat. Vielmehr betei-

ligt sich das Acetonitril mit an der Reaktion, und es entsteht an Stelle des Carbonium-Oxoniumsalzes ein Nitrilium-fluoroborat bzw. dessen Umlagerungsprodukt, das borfluorwasserstoff-saure Salz des N-Bornylenyl-acetiminoalkylesters (zwischen diesen beiden Formulierungen haben wir bisher nicht entscheiden können):

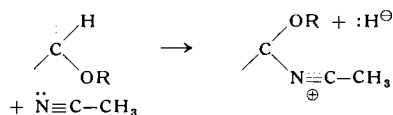


Die Konstitution der in einer Ausbeute von 80,5% (R = CH₃), bzw. 57,2% (R = C₂H₅) erhaltenen Fluoroborate ergibt sich aus folgenden, recht glatt verlaufenden Umwandlungen:



Es ist von besonderem Interesse, daß das fertige O-Äthylcampher-oxonium-fluoroborat keine Neigung zeigt, Acetonitril zu addieren und daß man auch bei den oben erwähnten Darstellungen des Salzes aus Campher und Triäthylloxonium-fluoroborat oder durch Einwirkung von Borfluorid auf Campher-diäthylacetal in Acetonitril-Lösung keine Spur des Nitriliumsalzes erhält.

Daraus ist zu schließen, daß das Acetonitril bei der Reduktion der Diazonium-fluoroborate mit Isobornyl-alkyl-äthern aktiv an der Ablösung des Hydrid-Ions beteiligt ist, nach Art einer S_N2-Reaktion:



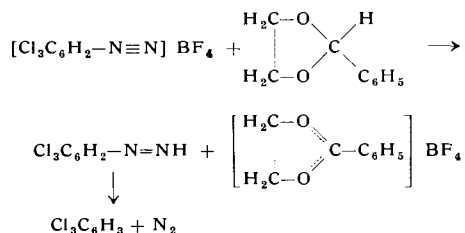
Ohne Schwierigkeit gelingt die Isolierung der im Verlaufe der Hydrid-Ionenübertragung entstehenden Carbonium-Oxoniumsalze bei der Reduktion der Diazonium-fluoroborate mit geeigneten 1.3-Dioxolanen. Übergießt man 2.4.6-Trichlorbenzoldiazonium-fluoroborat mit überschüssigem 2-Phenyl-1.3-dioxolan, so setzt eine spontane Stickstoff-Entwicklung ein, die nach 3 h und kurzem Erwärmen auf 40-50 °C beendet ist. Aus dem hellbräunlich gefärbten Reaktionsgemisch konnten 80% 2-Phenyl-1.3-dioxolenium-fluoroborat¹⁹⁾ und 54,5% 2.4.6-Trichlorbenzol isoliert werden. Der glatte Reaktionsverlauf spricht eindeutig für das Vorliegen einer Hydrid-Ionenübertragung, wobei es unentschieden bleibt, ob die Stickstoff-Abspaltung vor oder nach der Hydrid-Ionenübertragung erfolgt. Wahrscheinlich ist letzteres der Fall,

¹⁶⁾ Fr. Mahler u. F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2808 [1896].

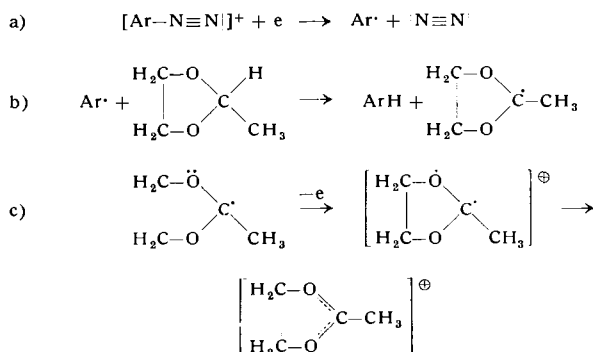
¹⁹⁾ Die offizielle Bezeichnung für diese Verbindung wäre: Äthylbenzoat-acidium-fluoroborat. Da sie aber keinerlei Beziehung zu den 1.3-Dioxolanen erkennen läßt, haben wir die obige, wenn auch nicht ganz korrekte Bezeichnung vorgezogen.

¹⁶⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., Chem. Ber. 90, 850 [1957].
¹⁷⁾ H. Meerwein u. Mitarbb., J. prakt. Chem. (2) 147, 284 [1937]; diese Ztschr. 67, 377 [1955].

da das resonanzstabilisierte Diazonium-Ion durch die Anlagerung des Hydrid-Ions in das nicht mehr mesomeriefähige Aryldiimid übergeht. Der Reaktionsverlauf kann danach durch das folgende Schema wiedergegeben werden:



Bei den Reduktionen der Aryl-diazonium-fluoroborate mit dem 2-Methyl-1.3-dioxolan bedarf es zur Auslösung der Reaktion der Mitwirkung einer katalytischen Menge Kupferpulver als Elektronendonator. Das spricht dafür, daß die Reaktion in diesem Falle nach einem radikalischen Mechanismus verläuft, etwa in folgendem Sinne:



Die Reaktion setzt ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels zögernd ein, wird aber bald unter beträchtlicher Selbsterwärmung und Dunkelfärbung der Mischung ziemlich lebhaft, so daß man nur bei Verwendung kleiner Ansätze (ca. 2 g Diazoniumsalz) zu befriedigenden Ergebnissen gelangt. Auf diese Weise gelang die Isolierung des 2-Methyl-1.3-dioxolenium-fluoroborats²⁰⁾ bei der Reduktion verschiedener Diazonium-fluoroborate zu den entsprechenden ArH-Verbindungen mit den in der Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten.

Diazoniumsalz	ArH-Verb.- -Ausbeute	Dioxolenium- salz-Ausbeute
2.4-Dichlor-benzoldiazonium-fluoroborat	75 %	59 %
2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat	82 %	71 %
2.4.6-Tribrom-benzoldiazonium-fluoroborat	90,5 %	64 %
Benzol-diazonium-fluoroborat ..	—	42 %

Tabelle 3

Reduktionen von Diazonium-fluoroboraten mit tertiären Aminen

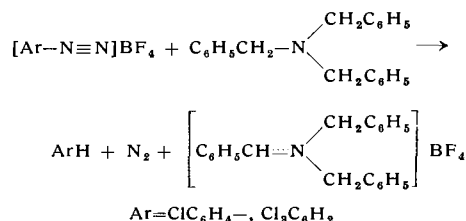
Angesichts der größeren Stabilität der Carbonium-Immoniumsalze gegenüber derjenigen der Carbonium-Oxoniumsalze²¹⁾ war zu erwarten, daß eine Reduktion der Diazoniumsalze unter Hydrid-Ionenübertragung besonders leicht mit aliphatischen Aminen eintreten würde. Das

²⁰⁾ Das 2-Methyl-1.3-dioxolenium-fluoroborat (Fp 165 bis 167 °C) und das 2-Phenyl-1.3-dioxolenium-fluoroborat (Fp 158–166 °C) haben wir bereits früher nach verschiedenen Methoden dargestellt (diese Ztschr. 67, 378/79 [1955]).

²¹⁾ H. Böhme, E. Mundlos u. O. E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2003 [1957].

ist in der Tat der Fall. Selbstverständlich müssen diese Reduktionen bei Abwesenheit von Wasser und unter Verwendung von tertiären Aminen ausgeführt werden, um die Bildung von Diazohydraten und ihrer Folgeprodukte sowie die Kuppelung zu Diazoamido-Verbindungen zu vermeiden²²⁾.

Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich wiederum das Acetonitril. Aus p-Chlor- und 2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat und Tribenzylamin erhielten wir neben Chlorbenzol (45 %) bzw. 2.4.6-Trichlorbenzol (65 %) das Benzyliden-dibenzyl-immonium-fluoroborat in einer Ausbeute von 55 bzw. 41 % d. Th. Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:



Das Benzyliden-dibenzyl-immonium-fluoroborat wurde durch seine Hydrolysenprodukte: Benzaldehyd und Dibenzylamin charakterisiert²³⁾.

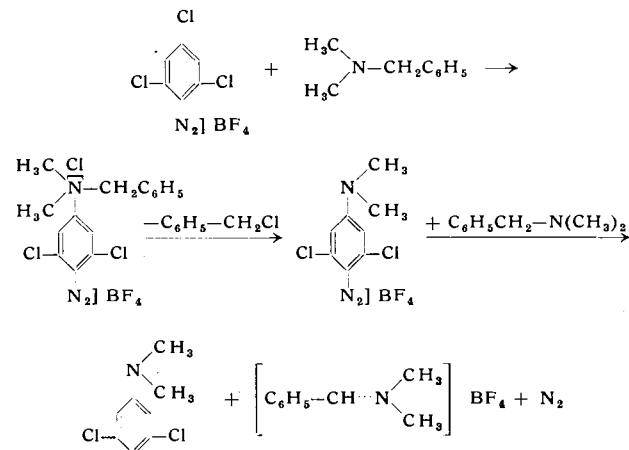
Bei der analog durchgeführten Reduktion des 2.4.6-Trichlor-benzol-diazonium-fluoroborats mit Dimethylbenzylamin verläuft die Reaktion nach beiden möglichen Richtungen, d. h. die Abspaltung des Hydrid-Ions erfolgt sowohl aus der CH₂- wie aus der CH₃-Gruppe. Bei der Hydrolyse des nicht in reinem Zustande isolierten Carbonium-Immoniumfluoroborat-Gemisches erhält man Formaldehyd (22 %), Benzaldehyd (11,3 %), Dibenzylamin (10 %) und Dimethylamin²⁴⁾.

Bei Verwendung anderer tertiärer Amine: N-Benzylpiperidin, N-Methylpiperidin und N-Benzylpyrrolidin verläuft die Reaktion komplizierter²⁵⁾. Die auch in diesem Fall neben den ArH-Verbindungen entstehenden Carbonium-fluoroborate spalten unter dem Einfluß des Ausgangsamins Borfluorwasserstoffsäure ab unter Freisetzung

²²⁾ Über die Einwirkung tertiärer aliphatischer Amine auf Diazoniumsalze in Gegenwart hydroxyhaltiger Lösungsmittel s. L. Horner u. H. Stöhr, Chem. Ber. 86, 1066 [1953].

²³⁾ Dieser Versuch wurde von W. Grot ausgeführt. Dissert., Marburg 1955.

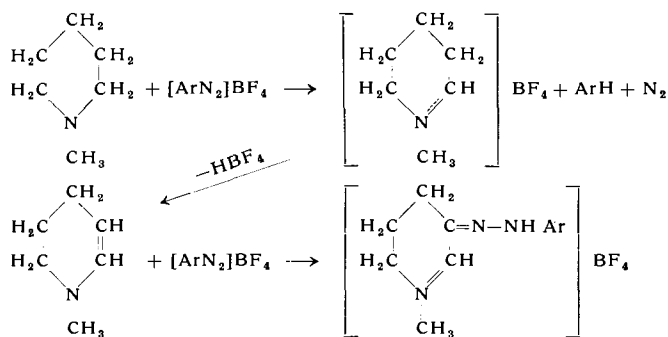
²⁴⁾ Bei der Reaktion entstand als überraschendes Nebenprodukt in einer Ausbeute von 17,8 % 3.5-Dichlor-dimethylanilin (Fp 52–53 °C), dessen Bildung auf folgendem Wege verständlich erscheint:



Dabei bleibt es unentschieden, ob die Abspaltung des Benzylchlorids vor oder nach der Reduktion der Diazoverbindung stattfindet. In der obigen Reaktionsgleichung wurde nur die erste Möglichkeit wiedergegeben.

²⁵⁾ K. Heide, Dissert., Marburg 1953.

der schwächer basischen Enamine, die sofort mit einer zweiten Molekel des Diazonium-fluorborats kuppeln:

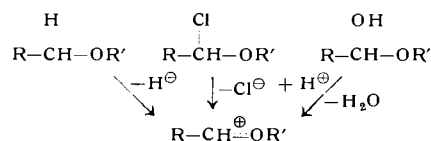


Über diese Reaktionen, die mit den Untersuchungen über die Reduktion der Diazoniumsalze nur in einem losen Zusammenhange stehen, soll in einer späteren Arbeit „Über den Mechanismus der Kuppelungsreaktion“ berichtet werden.

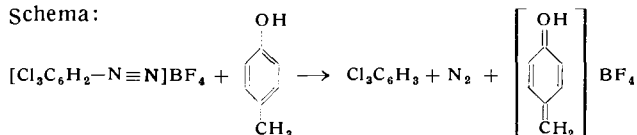
Schlußbetrachtung

Es liegt nahe, die Fähigkeit einer Verbindung zur Abgabe eines Hydrid-Ions unter Bildung eines Carbonium-Ions mit ähnlichen Reaktionen in Parallele zu setzen, bei denen gleichfalls unter Freisetzung des Anions als Primärprodukte Carbonium-Ionen auftreten, z. B. mit der Solvolyse der Halogen-Verbindungen und der Verätherung der Alkohole. Der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Neigung der Äther zur Abgabe eines α -ständigen Wasserstoff-Atoms als Hydrid-Ion entspricht die leichte Hydrolysierbarkeit der α -halogenierten Äther und die leichte

Verätherung der Halbacetale. In allen drei Fällen entsteht primär das gleiche Carbonium-Oxonium-Ion:



Diese Parallele hat uns angesichts der leichten Hydrolysierbarkeit der p-Oxybenzylhaloide und der leichten Ätherifizierbarkeit der p-Oxybenzylalkohole²⁶⁾ veranlaßt, die Reduzierbarkeit der Diazoniumsalze durch p-Kresol zu untersuchen. In der Tat gelingt die Reduktion ohne Schwierigkeit. Aus 2.4.6-Trichlor-benzoldiazonium-fluorborat und p-Kresol erhält man 76,5% 2.4.6-Trichlorbenzol. Das als Oxydationsäquivalent zu erwartende Carbonium-Oxonium-fluorborat, entsprechend folgendem Schema:



haben wir bisher nicht isolieren können, doch sollen die Versuche unter Verwendung anderer Phenole nach dieser Richtung hin fortgesetzt werden.

Dem Fonds der Chemie, den Farbenfabriken Bayer und der Chemischen Fabrik Schering A.G. danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 27. Januar 1958 [A 857]

²⁶⁾ J. de Jonge u. B. H. Bibo, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1448 [1955].

Heterocyclische Azofarbstoffe durch oxydative Kupplung

Von Prof. Dr. S. HÜNIG*)

in Zusammenarbeit mit Dr. H. BALLI, Dr. K. H. FRITSCH, Dr. H. HERRMANN, Dr. G. KÖBRICH, Dr. H. WERNER, Dipl.-Chem. E. GRIGAT, Dipl.-Chem. FRIEDHELM MÜLLER, Dipl.-Chem. H. NÖTHER und Dipl.-Chem. K.-H. OETTE

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

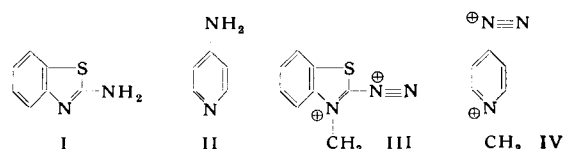
Analog zu p-Phenylendiaminen kuppeln heterocyclische Hydrazone, soweit sie als (vinylloge) Amidrazone aufzufassen sind, oxydativ mit aromatischen Aminen, Phenolen und reaktiven Methylen-Verbindungen zu Azofarbstoffen besonderen Typs. Mit Aldehyd-hydrazonen entstehen Tetra-aza-pentamethin-cyanine bzw. Dehydro-formazane. Sowohl der Verlauf dieser sehr allgemeinen Reaktion als auch die Eigenschaften dieser durch direkte Azokupplung nicht zugänglichen Farbstoffe werden näher besprochen.

I. Einführung

Die von Peter Griess¹⁾ vor 100 Jahren entdeckten Diazonium-Verbindungen haben ihre größte Bedeutung zweifellos im Zusammenhang mit der Azokupplung erlangt. Vor allem wegen des enormen synthetischen Wertes dieser Reaktion, auf der ein Großteil der Farbstoffindustrie aufbaut, hat man immer wieder versucht, die Diazotierung der aromatischen Amine auch auf heterocyclische Amine auszudehnen. Hier gelingt die Diazotierung ebenfalls, solange sich diese Basen in ihren sonstigen Eigenschaften wie aromatische verhalten, so z. B. beim 3-Aminopyridin. Steht jedoch die Amino-Gruppe in 2-Stellung (5 und 6 Ringe) oder 4-Stellung (6 Ringe) zu einem Hetero-N-Atom, so lassen sich nur in wenigen Fällen Lösungen recht instabiler Diazoniumsalze erhalten (z. B. beim technisch wichtigen 2-Amino-benzthiazol (I)).

Bei stärker basischen Heterocyclen wird dagegen die entstandene Diazonium-Gruppe spontan durch nucleophile Partner (HOH, Cl^\ominus) verdrängt (z. B. 4-Aminopyridin (II))^{2, 3)}.

Es ist daher verständlich, daß Quartärsalze mit 2- bzw. 4-ständiger Diazonium-Gruppe, wie z. B. III und IV, zumindest im hydroxylgruppen-haltigen Solvens erst recht nicht existenzfähig sind. Jedoch sollte gerade den von ihnen abzuleitenden Azofarbstoffen wegen ihrer eigentümlichen Struktur besonderes Interesse zukommen. Im fol-



*) IV, Mitteilg. dieser Reihe. — III, Mitteilg. S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 172 [1957].

1) P. Griess, ebenda 106, 123 [1858].

2) Vgl. K. Holzach: Die aromatischen Diazoverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1947.

3) K. H. Saunders: The Aromatic Diazo Compounds and their Technical Application, 2. Aufl., Arnold u. Co., London 1949.