

Stickstoff als Abgangsgruppe: Dediazonierungen aromatischer Diazonium-Ionen

Von Heinrich Zollinger^[*]

Aromatische Diazoniumsalze spalten Stickstoff beim Erhitzen auf zwei grundsätzlich verschiedenen mechanistischen Wegen ab, nämlich heterolytisch und homolytisch. Innerhalb der Heterolyse und der Homolyse sind eine Reihe von Varianten bekannt, so daß eine Vielfalt von Mechanismen existiert. In diesem Aufsatz wird der Einfluß der – für Diazonium-Ionen offenbar charakteristischen – spezifischen Solvation durch Lösungsmittel (fluorierte Alkohole, Methanol, Wasser, Dimethylsulfoxid, Pyridin und Hexamethylphosphorsäuretriamid) auf den Mechanismus diskutiert. Neben den Donoreigenschaften des Lösungsmittels entscheiden vor allem das Oxidationspotential und eventuell vorhandene Zusätze, welcher Reaktionstyp dominiert.

1. Einleitung

Molekularer Stickstoff ist eine der besten nucleofugen Abgangsgruppen, die wir kennen: Aus Diazoalkanen entstehen über metastabile Diazonium-Ionen Carbene; in aromatischen Diazonium-Ionen wird der Stickstoff leicht durch Nucleophile, vor allem durch das Lösungsmittel, ersetzt. Über Stickstoff als Abgangsgruppe aliphatischer Diazonium-Ionen hat Kirmse^[1] zusammenfassend berichtet. Wir haben vor einigen Jahren^[2] den damaligen Stand des Wissens über die Mechanismen aromatischer Dediazonierungen dargestellt und vermutet, daß eine Reihe offener Fragen in naher Zukunft beantwortet werden könnten. Dies ist heute tatsächlich der Fall: In diesem Zusammenhang wurde eine Reaktion gefunden, die man 1973 kaum für möglich hielt, nämlich die Reaktion von molekularem Stickstoff mit Zwischenprodukten der aromatischen Dediazonierung^[3]. Deshalb ist der Zeitpunkt gekommen, die heute bekannten Mechanismen des Zerfalls aromatischer Diazonium-Ionen zusammenzufassen.

Wir verwenden hier die von Bunnett^[4] vorgeschlagene systematische Nomenklatur von Substitutionsreaktionen: Alle Reaktionen, unabhängig von ihrem Mechanismus, bei denen beide Stickstoffatome einer Azo- oder Diazoverbindung gegen

eine andere Gruppe ausgetauscht werden, nennt man Dediazonierungen; diesem Begriff wird der Name der eintretenden Gruppe vorangestellt. Eine Gomberg-Bachmann-Arylierung wird demnach Aryl-dediazonierung, eine Hydrolyse Hydroxy-dediazonierung, der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff Protio-dediazonierung genannt.

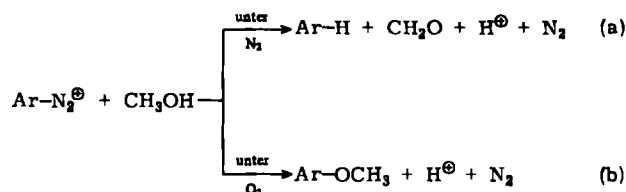
Diese Arbeit gibt keine umfassende Aufzählung und Diskussion aller in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten über Dediazonierungen aromatischer Diazoniumsalze. Sie konzentriert sich statt dessen auf neuere mechanistische Befunde zur heterolytischen und zur homolytischen thermischen Dediazonierung, die aus Untersuchungen in solchen Lösungsmitteln resultierten, die den Mechanismus in charakteristischer Weise beeinflussen. Es sind dies 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) und 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP), Dimethylsulfoxid (DMSO), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Methanol, Pyridin sowie schwach alkalische wäßrige Pufferlösungen. Auf die Photodediazonierungen gehen wir hier nicht ein.

Wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, ist bei Dediazonierungen aromatischer Diazoniumsalze eine Vielfalt von Mechanismen gefunden worden. Dies ist überraschend, da man in Analogie zum eigentlichen Dediazonierungsschritt aliphatischer Diazonium-Ionen und wegen der Bildung des extrem stabilen Stickstoffmoleküls eigentlich nur eine S_N1-artige Dissoziation des Diazonium-Ions in ein Aryl-Kation und N₂ erwartet.

[*] Prof. Dr. H. Zollinger
Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule
CH-8092 Zürich (Schweiz)

Zwei charakteristische Beispiele mögen jedoch zeigen, daß durch scheinbar geringfügige Änderungen im Reaktionssystem ganz andere Endprodukte erhalten werden; diese lassen auf grundlegend andere Dediazonierungsmechanismen schließen:

1. Wie bereits von *Horner* und *Stöhr*^[5] sowie von *DeTar* et al.^[6] beobachtet und von *Bunnett* et al.^[7] eingehend untersucht, zerfallen viele Arendiazonium-Ionen in Methanol in einer Stickstoffatmosphäre unter Bildung des Kohlenwasserstoffes, d. h. es tritt eine Protio-dediazonierung (a) ein; in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt jedoch eine Methoxy-dediazonierung (b).



2. In DMSO als Lösungsmittel führt die Aryl-dediazonierung des unsubstituierten Benzoldiazonium-Ions mit Nitrobenzol vorwiegend unter *m*-Substitution zu 3-Nitrobiphenyl, während beim *p*-Nitrobenzoldiazonium-Ion die Bildung von *o*- und *p*-substituierten Produkten (2,4'- bzw. 4,4'-Dinitrobiphenyl) stark überwiegt^[8]. Dies deutet im ersten Fall auf eine elektrophile, im zweiten auf eine radikalische aromatische Substitution.

2. Dediazonierungen in Trifluorethanol und in Hexafluorisopropanol

Aufgrund der klassischen Arbeit von *Crossley* et al.^[9] aus dem Jahre 1940 war es jahrzehntelang unbestritten, daß die Hydrolyse von Arendiazoniumsalzen in saurer Lösung nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus verläuft, d. h. in einer geschwindigkeitsbestimmenden, nicht umkehrbaren Dissoziation des Diazonium-Ions in ein Aryl-Kation und Stickstoff und einer raschen Folgereaktion des Kations mit Wasser oder andern, in der Lösung vorhandenen Nucleophilen besteht [Gl. (c) bis (e)]. Abgesehen von einer wenig beachteten Arbeit von *E. S. Lewis* und *Hinds*^[10] von 1952 ergaben sich erst ab 1964 Zweifel an der Richtigkeit dieser Vorstellung, als Reaktionen gefunden wurden, deren Kinetik durch die Konzentration der im System vorhandenen Nucleophile beeinflusst wird^[11-13].



Nu = Nucleophil, n = 0, 1, 2 etc.

1973 mußte deshalb die Frage erneut zur Diskussion gestellt werden^[2], ob Aryl-Kationen Zwischenprodukte heterolytischer Dediazonierungen sind.

Kurz darauf ergab sich jedoch von zwei Seiten her eine grundsätzliche Lösung des Problems: *Swain* et al.^[14, 15] untersuchten und interpretierten die Substituenteneffekte auf die Kinetik der Dediazonierung in Wasser: Sie sind bei Verwendung von Zwei-Parameter-Substituentenkonstanten ρ (=Feld-

effekt) und \mathcal{R} (=Resonanzeffekt) nach *Swain* und *Lupton*^[16] mit einem Aryl-Kation als Zwischenprodukt, nicht aber mit einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Übergangszustand, vereinbar. Zum gleichen Schluß kamen *Swain* et al.^[14, 17], als sie die primären kinetischen Isotopeneffekte bei der Dediazonierung von ^{15}N -markierten Arendiazonium-Ionen und die sekundären kinetischen Isotopeneffekte bei der Dediazonierung von ringdeutierten Diazoniumsalzen interpretierten.

Der in einigen Fällen gefundene Einfluß der Konzentration der Nucleophile auf die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich dadurch jedoch noch nicht deuten, wohl aber durch den Nachweis, daß die Bildung von Aryl-Kation und N_2 umkehrbar ist: In unserem Laboratorium gelang es durch ^{15}N -Markierung zu zeigen, daß aus ^{15}N -Diazonium-Ionen gebildete Aryl-Kationen fähig sind, mit „externen“ $^{14}\text{N}_2$ -Molekülen ^{14}N -Diazonium-Ionen zu bilden^[3, 18], daß also die Rückreaktion von Gl. (c) möglich ist [siehe Gl. (f) und (g)]. Das Aryl-Kation ist demnach ein quasistationäres Zwischenprodukt, das gemäß der klassischen Bodensteinschen Kinetik [Gl. (h)] zu einer Abnahme der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei Vergrößerung der Stickstoffkonzentration und zu einer Zunahme der Geschwindigkeit bei Erhöhung der Konzentration der Nucleophile führen muß.



$$v = [\text{Ar-N}_2^{\oplus}] \frac{k_1 k_2 [\text{Nu}^{\ominus}]}{k_{-1} [\text{N}_2] + k_2 [\text{Nu}^{\ominus}]} \quad \text{(h)}$$

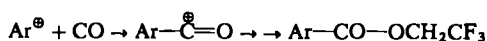
Dies konnte tatsächlich in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) und in 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) bestätigt werden^[19]: In diesen sehr schwach nucleophilen Lösungsmitteln treten – anders als in Wasser – nur ausnahmsweise radikalische Nebenreaktionen auf; die gefundenen kinetischen Effekte sind wegen der höheren Löslichkeit von Stickstoff größer.

Im weiteren zeigte es sich, daß die N_{α} - N_{β} -Umlagerung, d. h. die Reaktion



in TFE und HFIP in stärkerem Ausmaß als in Wasser auftritt. Diese Umlagerung hatte *E. S. Lewis* erstmals in Wasser (1–2 % nach 70 % Dediazonierung) beobachtet^[20]; es wurde jedoch vermutet, daß es sich nur um ein Artefakt handelt^[21]. Mit dem 2,4,6-Trimethylbenzoldiazonium-Ion ($^{15}\text{N}_{\beta}$) in TFE erreicht die N_{α} - N_{β} -Umlagerung nach 70 % Dediazonierung in HFIP jedoch 37.5 %^[19].

In TFE ließ sich ferner das Aryl-Kation durch das mit molekularem Stickstoff isoelektronische Kohlenmonoxid abfangen^[18]



was *Lewis* et al.^[10] in Wasser vergeblich versuchten.

Becker, *Kuzmin* et al.^[22] haben die bei der Blitzlichtphotolyse wäßriger Diazoniumsalzlösungen gefundenen, kurzlebigen Zwischenprodukte als Aryl-Kationen interpretiert. Dafür spricht u. a. die Substituentenabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit dieser Zwischenprodukte, die der klassischen Hammett-Beziehung mit einem aufgrund der hohen Reaktivi-

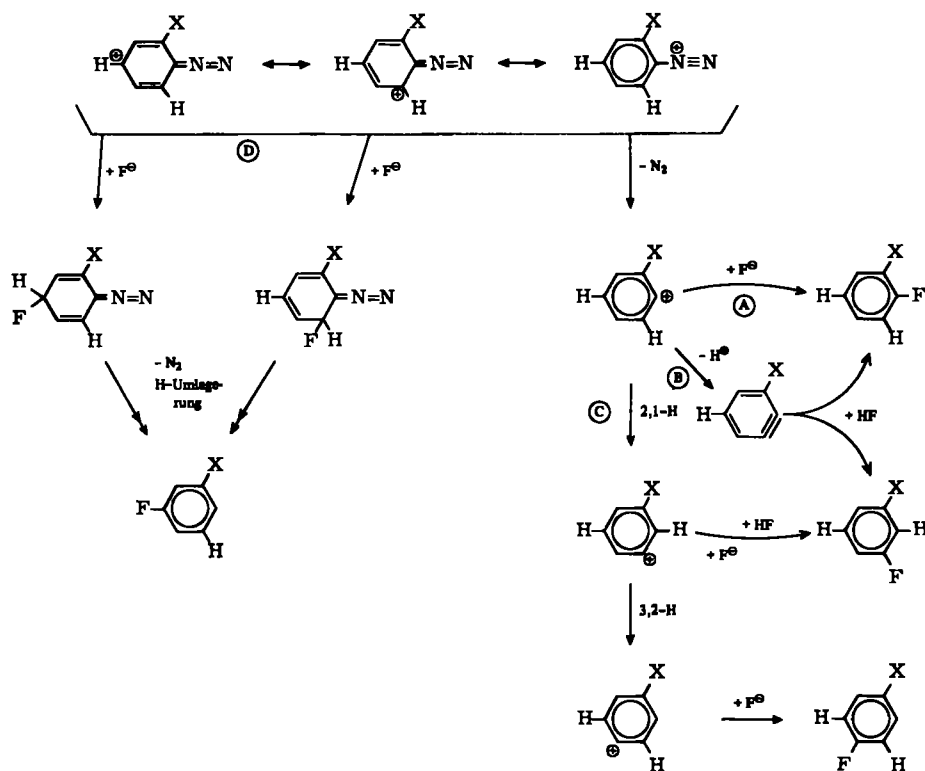
tät zu erwartenden kleinen ρ -Wert (+0.36) gehorcht. Nach einer neueren Arbeit^[23] ist es jedoch zweifelhaft, ob diese Zwischenprodukte Aryl-Kationen sind.

Die in einigen Fällen^[24] mögliche Dediazonierung über intermediäre Arine konnten sowohl Swain et al.^[15] als auch wir^[13] experimentell für die hier diskutierten Reaktionsbedingungen ausschließen.

Die von Olah et al.^[25] untersuchten Produkte der Dediazonierung in Pyridiniumpolyhydrogenfluorid-Lösung zeigen deutlich die Vielfalt heterolytischer Dediazonierungen. Das Produktverhältnis läßt darauf schließen, daß neben S_N1 -Substitutionen und Reaktionen über Arine in einigen Fällen auch Reaktionen vom Typ der σ -Substitutionen nach Kovacic^[26]

nicht mit Aryl-Kationen reagiert) liegt im bereits bekannten^[27] Aktivierungsvolumen der Dediazonierung. Dieser Effekt konnte dadurch eliminiert werden, daß kinetische Versuche bei konstantem Gesamtdruck (300 atm), aber mit Argon/Stickstoff-Gemischen durchgeführt und die Löslichkeit von Stickstoff in TFE unter diesen Bedingungen mit diesen Gemischen direkt bestimmt wurde^[19]. Es zeigte sich dabei, daß die Löslichkeit von Stickstoff in TFE rund 23mal größer ist als in Wasser. TFE ist deshalb auch aus diesem Grund ein ideales Lösungsmittel zur Untersuchung heterolytischer Dediazonierungen!

Kinetische Messungen unter 300 atm Druck sind nicht einfach: Die statistische Auswertung von 41 Ansätzen ergab Standardabweichungen von $\pm 0.5\%$ bis $\pm 2.8\%$ für die Geschwin-



Schema 1. Dediazonierung in Pyridiniumpolyhydrogenfluorid-Lösung. X = CH₃: Weg (A); X = NO₂: Weg (D); X = CF₃: Wege (B) + (C) + (E).

und S_N1 -Substitutionen mit 2,1- und 3,2-Wasserstoffverschiebung ablaufen (Schema 1).

Im folgenden konzentrieren wir uns auf den Weg (A), insbesondere auf die Frage, ob der Weg (f) \rightarrow (g), d. h. der Mechanismus mit einem quasistationären Zwischenprodukt – dem Aryl-Kation –, die einzige Möglichkeit ist, die experimentellen Daten zu interpretieren.

Es ist naheliegend, zu diesem Zweck zu prüfen, ob kinetische Daten der Dediazonierung des 2-Methylbenzoldiazonium-Ions in TFE und HFIP mit der gemäß Gl. (h) zu erwartenden Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration $[N_2]$ in Einklang stehen. $[N_2]$ läßt sich in diesen Lösungsmitteln erhöhen, wenn man unter erhöhtem Stickstoffdruck arbeitet. Abbildung 1 zeigt Resultate kinetischer Messungen unter 1–300 atm Argon oder Stickstoff: Die nach Gl. (h) erwartete Abnahme der Geschwindigkeit unter erhöhtem Stickstoffdruck, d. h. erhöhter Stickstoffkonzentration, ist deutlich nachweisbar – sie tritt aber auch unter Argon, allerdings schwächer, auf! Die Ursache für die Geschwindigkeitsabnahme unter erhöhtem Argondruck (von Argon darf angenommen werden, daß es

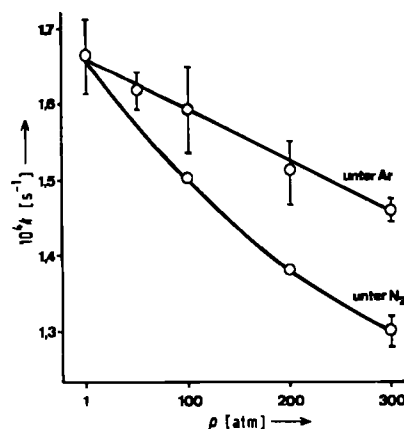


Abb. 1. Dediazonierungsgeschwindigkeit von 2,4,6-Trimethylbenzoldiazonium-tetrafluoroborat in TFE bei steigendem Stickstoff- oder Argondruck^[19].

digkeitskonstante erster Ordnung. Diese 41, bei acht Stickstoffkonzentrationen von 0 bis 3.053 mol/l gemessenen k_{exp} -Werte

waren aufgrund von F-Tests nicht nur mit der Funktion (k), die der kinetischen Gleichung (h) für den „einfachen“ Arylkationen-Mechanismus entspricht, sondern auch – wenn auch weniger gut – mit einer linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{exp} von $[N_2]$, d. h. mit Funktion (i) oder – besser – mit Funktion (l) vereinbar^[28].

$$k_{exp} = a - b[N_2] \quad (i)$$

$$k_{exp} = \frac{a'}{b'[N_2] + c'} \quad (k)$$

$$k_{exp} = \frac{a''}{b''[N_2] + c''} + d'' \quad (l)$$

Mechanistisch kann Gl. (i) ausgeschlossen werden: Diese Funktion würde (unter gewissen Randbedingungen) einer *vollständig* umkehrbaren Reaktion entsprechen. Es gelingt jedoch nicht, aus den Dediazonierungsprodukten mit Stickstoff wieder das Diazoniumsalz zu gewinnen.

Die Funktion (l) läßt sich mehreren mechanistischen Varianten mit *zwei* quasistationären Zwischenprodukten zuschreiben. Diese Zwischenprodukte können sowohl kompetitiv als auch konsekutiv auftreten^[28].

Wir möchten hier festhalten, daß aus kinetischen Daten viel zu häufig und vor allem zu rasch der Schluß gezogen wird, daß ein mit den Messungen in Einklang stehender Mechanismus „der richtige“ ist. Dieser Schluß ist *grundsätzlich* falsch^[29]. Richtig ist nur, daß dieser eine Mechanismus mit diesen Daten nicht ausgeschlossen werden kann; möglicherweise sind aber auch andere Mechanismen damit vereinbar. Vielleicht läßt sich der erste Mechanismus jedoch durch *zusätzliche* Versuche ausschließen!

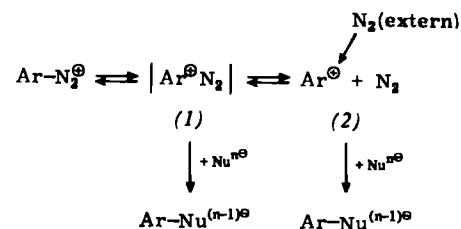
Dediazonierungsmechanismen mit zwei kompetitiven oder konsekutiven Zwischenprodukten sind bereits früher von Lewis et al.^[11] für die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Thiocyanat-Ionen diskutiert worden; eine Entscheidung konnte nicht getroffen werden.

In unserem Fall war eine Differenzierung der Funktionen (k) und (l) erst nach Einsatz besonderer statistischer Methoden möglich. Innerhalb der durch die Genauigkeit der kinetischen Messungen gegebenen Wahrscheinlichkeit kann (k) ausgeschlossen werden.

Für (l), d. h. *zwei* (oder mehr) quasistationäre Zwischenprodukte, sprechen aber auch rein chemische Kriterien:

Die $N_\alpha-N_\beta$ -Umlagerung verläuft wesentlich rascher als die Reaktion mit externem Stickstoff. So ist nach 70 % Umsatz von 2,4,6-Trimethylbenzoldiazonium-tetrafluoroborat (in HFIP, $[N_2]=4.94$ mol/l) wie erwähnt in 37.5 % des noch vorhandenen Diazoniumsalzes die $N_\alpha-N_\beta$ -Umlagerung nachzuweisen, während nur in 16.5 % ein Austausch mit externem Stickstoff erfolgte. Weiterhin lassen sich sterische Substituenteneffekte (Vergleich von Benzol- mit 2,4,6-Trimethylbenzoldiazoniumsalzen) und Lösungsmittelleffekte (Vergleich HFIP/TFE) auf Austausch- und $N_\alpha-N_\beta$ -Umlagerungskinetik kaum anders als durch zwei oder mehr Zwischenprodukte erklären.

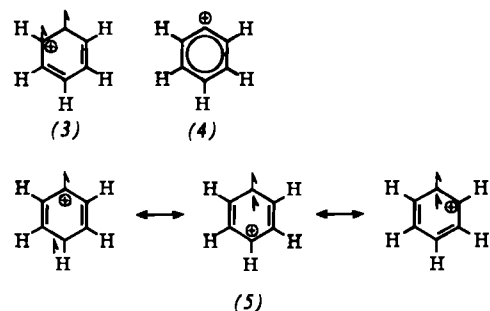
Diese Befunde sind mit dem Schluß vereinbar, daß die $N_\alpha-N_\beta$ -Umlagerung in einem ersten Zwischenprodukt stattfindet, das möglicherweise dem Stoßkomplex^[30] entspricht, daß aber der Austausch mit externem Stickstoff ein „freieres“ Aryl-Kation erfordert.



Das erste Zwischenprodukt (1) entspricht einem Kontakt-Ionenpaar, wie es erstmals Winstein et al. für die Bildung von Carbokationen aus Molekülen beschrieben^[31]. (1) müßte deshalb als Kontakt-Ion-Molekül-Paar bezeichnet werden^[32]. Im Gegensatz zu den Winsteinschen Ionenpaaren trägt im Paar $[Ar^+ N_2^-]$ keine Coulombsche Wechselwirkung zur Stabilität bei. Mit Orbitalwechselwirkungsdiagrammen, wie sie z. B. für die Addition eines Protons an eine C=C-Doppelbindung diskutiert werden^[33], wie auch mit den HOMO/LUMO-Konzepten^[34] läßt sich die relative Stabilität von (1) *qualitativ* verstehen.

Die Differenzierung der Reaktivität von stoßkomplex-artigen Zwischenprodukten vom Typ (1) mit derjenigen von lösungsmittelgetrennten und „freien“ Aryl-Kationen (oder Ionenpaaren) wie (2) dürfte ein Problem der durch Mikrodiffusion maskierten Selektivitäten sein, wie sie von Rys^[35] bearbeitet werden.

Eine weitere noch offene Frage ist die Struktur des Aryl-Kations: 1961 hat Taft^[36] postuliert, daß das Aryl-Kation als Biradikal (3) vorliegt. Nach neuesten ab-initio-MO-Rechnungen^[37] ist für das unsubstituierte Phenyl-Kation jedoch die Singulettstruktur (4) stabiler als die Biradikal- (3) oder die Triplettstruktur (5). Dies bestätigt frühere semiempirische Berechnungen^[38].



Die Biradikalhypothese basierte auf dem damals noch unverständlichen Substituenteneinfluß auf die Dediazonierungskinetik. Dieses Problem ist, wie erwähnt, durch Swain^[15] inzwischen gelöst worden: Ein Biradikal ist auszuschließen.

Für ein Triplett (des Grundzustandes) sprechen jedoch ESR-Spektren, die bei der Photolyse von in *p*-Stellung durch Elektronendonoren substituierten Arendiazoniumsalzen bei 77 K aufgenommen wurden^[39], sowie der Einfluß des Verdünnungsmittels auf die Stereospezifität der Addition von *cis*-2-Buten an 2,6-Di-*tert*-butyl-4-diazo-2,5-cyclohexadienon („3,5-Di-*tert*-butylbenzol-1,4-diazooxid“)^[40]. ab-initio-Berechnungen der Stabilität von Arendiazonium-Ionen mit Donoren in *p*-Stellung (NH₂, OH) sind ebenfalls mit einem Triplett zu vereinbaren^[41].

Es fällt auf, daß – abgesehen von einer Vermutung über das Zwischenprodukt der *p*-Nitroverbindung^[42] – diese Nachteile des Triplettcharakters sich auf Aryl-Kationen mit Elektronendonoren in *p*-Stellung beschränken. Eine Verall-

gemeinerung dieses Befundes scheint uns aus folgenden Gründen nicht gerechtfertigt: Es wäre sehr wohl möglich, daß je nach Substitution des Benzolrings Singulett- oder Triplettstrukturen energetisch günstiger sind und daß deshalb auch die Möglichkeit von zwei (kompetitiven oder konsekutiven) Zwischenprodukten auf irgendeiner Stufe der Assoziation (im Sinne der Ion-Molekül- und der Ionen-Paare) vorhanden ist.

Die genauere Untersuchung von arylkationartigen Zwischenprodukten der heterolytischen Dediazonierung hat deshalb eine über diese Reaktion hinausgehende Bedeutung, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, das Auftreten von Aryl-Kationen bei anderen Reaktionen nachzuweisen: Erst kürzlich haben vier Forschungsgruppen gemeinsam über erfolglose Versuche berichtet, Aryl-Kationen analog zu den bekannten Vinyl-Kationen aus aktivierten Arensulfonaten (z.B. aus Trifluormethansulfonaten) zu gewinnen^[42a].

3. Dediazonierungen in Dimethylsulfoxid

Aufgrund der eingangs erwähnten Isomerenverhältnisse bei Arylierungen mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalzen in Dimethyl-

vom DMSO stammt. In Gegenwart von Iodbenzol (Versuchsgruppen 2 und 3) sinkt die *p*-Nitrophenolausbeute stark; neben Nitrobenzol (durch Protio-dediazonierung) entsteht 1-Iod-4-nitrobenzol, außerdem viel nicht identifiziertes polymeres Material. Alle diese Produkte, insbesondere ArI, das durch die Iodübertragungsreaktion nach *Bunnett, Cadogan* et al. entsteht^[44], sind untrügliche Anzeichen eines radikalischen Zerfalls. Die Reaktion verläuft bis über 90 % Umsatz genau nach der 1. Ordnung; für radikalische Dediazonierungen ist das außergewöhnlich. Die Geschwindigkeit ist unter Stickstoff, unter Luft, in Glas- und in Teflongefäßen, ja sogar in einem Gemisch von DMSO und Benzol (2:1) und in Gegenwart eines Äquivalents Iodbenzol innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich groß, obschon unter den beiden letztgenannten Bedingungen andere Produkte entstehen. Die Reaktion ist rund neunmal rascher als in saurer, wäßriger Lösung, in der sie heterolytisch abläuft.

Auffallend ist ferner, daß sich das Elektronenspektrum dieses Diazoniumsalzes in DMSO deutlich vom Spektrum in Wasser oder TFE unterscheidet und daß Zusätze von Benzol bis zum Verhältnis DMSO: Benzol = 1:2 das für die reine DMSO-Lösung typische Spektrum kaum verändern.

Tabelle 1. Dediazonierungsprodukte von *p*-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat in DMSO bei 50°C in Abwesenheit oder Anwesenheit von Iodbenzol (Ar = *p*-O₂N-C₆H₄) [43].

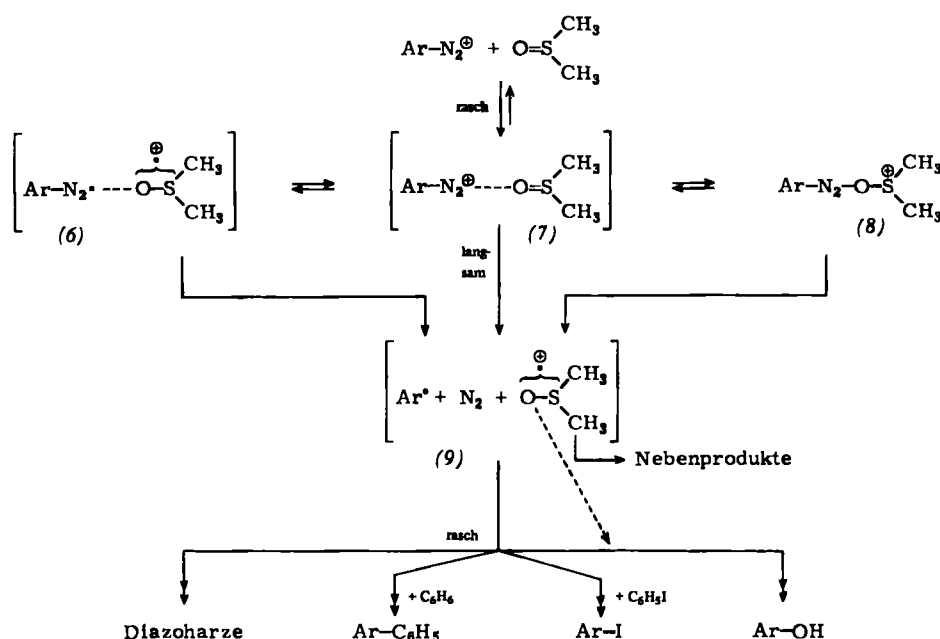
Versuchsgruppe	ArN ₂ BF ₄ [mol/l]	C ₆ H ₅ I [mol/l]	Ar-OH	Ar-H	Ar-F	Ausbeute [%] Ar-SOCH ₃	Ar-CH ₂ SOCH ₃	Ar-SCH ₃	Ar-I
1	2 · 10 ⁻²	—	88-90	1-2	<0.1	<0.1	<0.1	Spur	—
2	2 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻²	16-18	4-5	*	*	*	*	1-2
3	8 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻²	16-27	8	*	*	*	*	6-14

*: Nicht bestimmt.

sulfoxid (DMSO) war es von Interesse, den Zerfall dieser Salze in DMSO in Abwesenheit von aromatischen Substraten zu untersuchen^[43]. Versuchsgruppe 1 in Tabelle 1 zeigt, daß in hoher Ausbeute *p*-Nitrophenol entsteht. Wird die Reaktion in ¹⁸O-haltigem DMSO durchgeführt, so ergibt sich, daß der Sauerstoff der phenolischen OH-Gruppe ausschließlich

Alle diese Resultate lassen sich mit dem Reaktionsmechanismus nach Schema 2 vereinbaren.

Die UV-Spektren deuten darauf, daß das Gleichgewicht zwischen dem Diazonium-Ion und dem Lösungsmittel einerseits, dem Elektronendonator-Acceptor-Komplex (7) (Charge-transfer-Komplex) andererseits auf der Seite des Komplexes



Schema 2

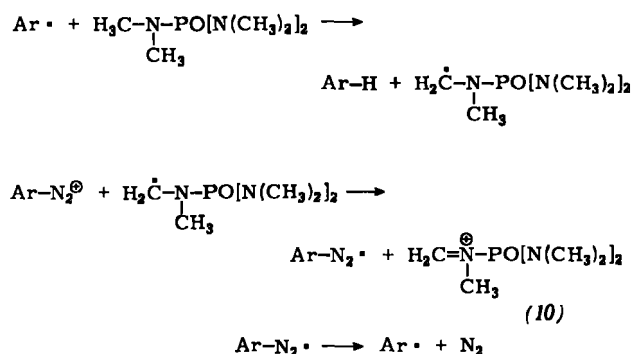
(7) liegt. DMSO ist nach Gutmann^[45] ein gutes Elektronendonor-Lösungsmittel. Dieser Komplex ist möglicherweise nicht in der Form (7), sondern als Radikalpaar (6) oder als kovalente Verbindung (8) vorhanden. Langsam und geschwindigkeitsbestimmend ist die Dissoziation dieses Komplexes in einem Käfig (9) unter Bildung eines Arylradikals, eines Stickstoffmoleküls und des dem DMSO entsprechenden Radikalkations. Rasche Folgestufen führen zu den Produkten.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß Pyridinzusatz die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht, die Ordnung von 1 gegen 0 verschiebt und die Bildung von *p*-Nitrophenol stark heruntersetzt. Dies ist mit den besseren Elektronendoneigenschaften von Pyridin gegenüber DMSO^[45] vereinbar: Als Konkurrenz zur Bildung von (7) entsteht das entsprechende Diazopyridinium-Kation in einer oder mehreren der (7), (6) und (8) entsprechenden Formen. Diese Beobachtung ist für die Diskussion in Abschnitt 7 von Bedeutung.

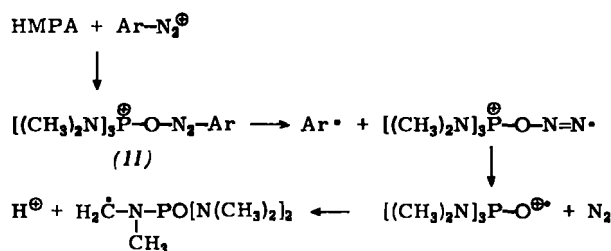
4. Dediazonierung in Hexamethylphosphorsäuretri- amid

Zur Reduktion von Diazoniumsalzen, d. h. zum Ersatz der Diazoniogruppe durch Wasserstoff (Protio-dediazonierung) [Gl. (a)], sind viele Methoden bekannt geworden. Die neueste Literaturzusammenstellung findet sich bei Tröndlin und Rüchardt^[46]. Hier soll nur auf ein System näher eingegangen werden, weil es für die in Abschnitt 7 diskutierten Solvatationseffekte wichtig ist, nämlich auf die von Newman et al.^[47] entdeckte und durch Tröndlin und Rüchardt^[46] mechanistisch diskutierte, mit guten Ausbeuten verlaufende Protio-dediazonierung in Hexamethylphosphorsäuretri-
amid (HMPA).

Diese Dediazonierung ist deutlich rascher als diejenige in DMSO. Die Bestimmung und Auswertung der Reaktionsordnung nach Zeit und Konzentration (n_t bzw. n_c) bezüglich Diazoniumsalz und HMPA (in HMPA/Acetonitril-Gemischen) sowie der Einfluß von Inhibitoren und Initiatoren sind mit einem Kettenmechanismus vereinbar. Das Auftreten des Immoniumsalzes (10) ließ sich IR-spektroskopisch wahrscheinlich machen.



Redoxpotentialmessungen sprechen gegen eine Elektronenübertragung von HMPA auf das Diazonium-Ion. Eine Diazoanhydridzwischenstufe ($\text{Ar-N}_2\text{-O-N}_2\text{-Ar}$) analog zur Gomberg-Bachmann-Reaktion in Wasser-Aren-Gemischen^[48] ist aus kinetischen Gründen auszuschließen. Die Autoren vermuten deshalb eine Startreaktion über ein Addukt (11) an das nucleophile Zentrum, d. h. den Sauerstoff von HMPA.

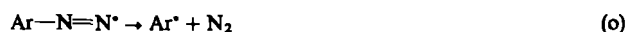
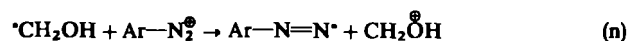
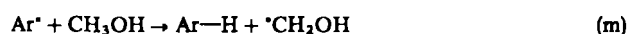


5. Dediazonierungen in Methanol

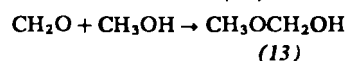
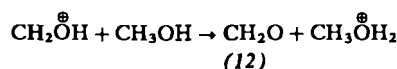
Das Verhalten von in Methanol gelösten Diazoniumsalzen ist wegen des Einflusses der Atmosphäre (O_2 -haltig oder O_2 -frei) von besonderem Interesse. Wie in Abschnitt 1 erwähnt, überwiegt in Gegenwart von Sauerstoff meistens die Methoxydediazonierung [Gl. (b)], unter Stickstoff oder Argon jedoch die Protio-dediazonierung [Gl. (a)].

Die beiden 1977 veröffentlichten Arbeiten von Bunnett et al.^[7] sind nicht nur wegen der mechanistischen Diskussion, sondern auch methodisch von großer Bedeutung: Sie zeigen, wie schwierig es bei derartigen Konkurrenzreaktionen unter sehr ähnlichen Bedingungen ist, Einflüsse der einzelnen Reaktionen voneinander zu trennen.

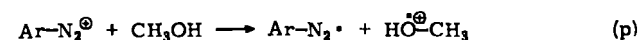
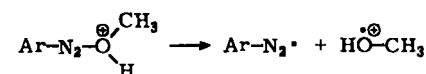
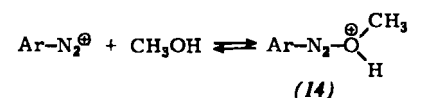
Alle experimentellen Daten (Produktanalysen und kinetische Resultate), die unter peinlichem Ausschluß von Sauerstoff erhalten wurden, sind mit einem Radikalkettenmechanismus [Gl. (m) bis (o)] vereinbar, den im Prinzip bereits DeTar^[6,49] postuliert hatte. Das Arylazoradikal (Ar-N=N^\bullet) wurde von Closs et al.^[50] als existenzfähige Zwischenstufe entdeckt. Die Geschwindigkeitskonstante seines Zerfalls [Gl. (o)] wird auf 10^7 bis 10^9 s^{-1} geschätzt^[32].



Diese Reaktionskette ist einleuchtend, da dabei $\text{CH}_2^\oplus\text{OH}$ entsteht, woraus durch Protonübertragung auf das Lösungsmittel leicht zwei thermodynamisch sehr stabile Verbindungen, Formaldehyd (12) und Methoxymethanol (13), gebildet werden.



Durch Bunnetts Untersuchung noch nicht geklärt ist die Frage, welche Startreaktion die Kette einleitet. In Frage kommt die Homolyse des Additionsproduktes (14) aus dem Diazonium-



Ion und dem Lösungsmittel, oder eine Elektronenübertragung von Methanol auf das Diazonium-Ion [Gl. (p)].

Bunnnett et al.^[7, 51] erachten Gl. (p) als wahrscheinlicher. Wir kommen auf die grundsätzliche Frage der Differenzierung dieser beiden Möglichkeiten der Entstehung der Aryldiazoradikale in Abschnitt 7 zurück. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Protio-dediazonierung in alkalischem Methanol, d. h. in Gegenwart von $\text{CH}_3\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus$, stark überwiegt^[7, 51].

Eine Reihe von Produktanalysen bei Versuchen in Gegenwart von Radikalfängern wie 2-Methyl-2-nitrosopropan und Iodbenzol zeigen deutlich, daß Arylradikale als Zwischenprodukte auftreten. Bemerkenswert ist ferner, daß die *homolytische* Dediazonierung bei Diazonium-Ionen, die durch entsprechende Substitution am Arylrest elektrophiler gemacht wurden, im allgemeinen dominiert. Die Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der homolytischen Reaktion konnten jedoch nicht mit irgendwelchen Substituentenkonstanten (nach Hammett, Taft, Swain u. a.) korreliert werden.

Im Gegensatz dazu folgt die Kinetik des *heterolytischen* Anteils der Dediazonierung in Methanol den gleichen Substituenteneinflüssen wie in Wasser; der Einfluß kann also durch die Swainschen Substituentenkonstanten \mathcal{F} und \mathcal{R} ^[16] ($\text{S}_{\text{N}}1$ -artiger Dediazonierungsmechanismus (f) \rightarrow (g); siehe Abschnitt 2) gedeutet werden.

Bei schwach elektrophilen Aryldiazonium-Ionen überwiegt der heterolytische Mechanismus sogar in Abwesenheit von Sauerstoff; bei chlor- oder brom-substituierten Aryldiazoniumsalzen ist dies nur noch in Anwesenheit von Sauerstoff der Fall. Sauerstoff bricht in diesen Fällen also offensichtlich eine Radikalkette rasch ab. Beim *p*-Nitrobenzoldiazonium-Ion überwiegt jedoch der radikalische Zerfall auch unter Sauerstoff.

6. Das Verhalten von schwach alkalischen wäßrigen Diazoniumsalzlösungen

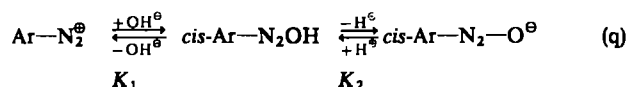
Wasser ist bei weitem das wichtigste Lösungsmittel für Diazoniumsalze. In Gegenwart von ca. 10^{-2} mol/l und mehr Mineralsäure folgt die Dediazonierung praktisch ausschließlich einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -artigen Mechanismus über das Aryl-Kation^[14, 15, 17] (vgl. Abschnitt 2). Stark alkalische ($\text{pH} > 12$) Lösungen von Diazoniumsalzen sind sehr stabil, da sie – wie von Hantzsch in klassischen physikalisch-organischen Arbeiten der „Prä-Ingold-Hammett“-Zeit^[52] gedeutet^[53] – über die *cis*-(„syn“)-Diazotate in die *trans*-(„anti“)-Diazotate umgelagert werden. Es ist schon lange bekannt, daß Diazoniumsalzlösungen im schwach alkalischen Gebiet relativ leicht zersetzlich sind^[54]. Trotz der großen Bedeutung solcher Lösungen für präparative Zwecke ist über diese Dediazonierungen auffallend wenig veröffentlicht worden.

Sobald man sich mit einem solchen System gründlich befaßt, findet man eine Erklärung dafür: Einerseits entstehen im pH-Bereich 6 bis 11 viele schwer identifizierbare, polymere Produkte (Diazoharze), andererseits sind diese präparativen und kinetischen Versuche nicht leicht reproduzierbar. Das Material der Reaktionsgefäße sowie Licht und Atmosphäre beeinflussen Produktbildung, Geschwindigkeit und Reaktionsordnung in einem Maße, wie es nur ganz selten bei organisch-chemischen Reaktionen der Fall ist.

Als Beispiel sei die Dediazonierung von *p*-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat in $\text{HCO}_3^\ominus/\text{CO}_3^{2\ominus}$ -Puffern ge-

nannt^[55, 56]: In Gegenwart von weniger als 10 ppb O_2 verläuft sie in Glasgefäßen nach der 1. Ordnung, in Teflongefäßen jedoch nach der 0. Ordnung; im Bereich von 50 bis 100 ppb O_2 tritt eine rasche Initialreaktion auf, die nach ca. 15 % Umsatz abklingt; in Luft beobachtet man eine Autokatalyse, in 100 % O_2 hingegen wieder eine Reaktion 1. Ordnung!

Uns sind drei Untersuchungen bekannt, bei denen unter sorgfältig gewählten Bedingungen ein Maximum der Dediazonierungsgeschwindigkeit bei dem pH-Wert auftritt, der dem pK_m -Wert des Diazonium-*cis*-Diazotat-Gleichgewichtes entspricht^[57–59]. Dieses Zweistufen-Gleichgewicht (q) ist bekanntlich^[60] insofern ungewöhnlich, als K_1 kleiner als K_2 ist, so daß sich in keinem pH-Bereich die mittlere Gleichgewichtsstufe, das *cis*-Diazohydroxid, meßbar anreichert. Der gemessene Wert pK_m entspricht $\frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$.



Bei $\text{pH} = \text{pK}_m$ liegt das *cis*-Diazohydroxid zwar in sehr kleiner Konzentration vor (normalerweise $< 0.1\%$ der analytischen Konzentration an Diazoverbindung); bei diesem pH-Wert befindet sich jedoch das Maximum der überhaupt möglichen Konzentration von Diazohydroxid (Abb. 2). Das läßt die Vermutung zu, daß die Dediazonierung über das Diazohydroxid geht, da das Geschwindigkeitsmaximum dieser Reaktion bei $\text{pH} = \text{pK}_m$ liegt.

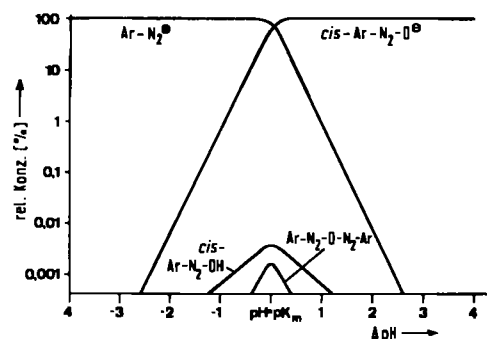
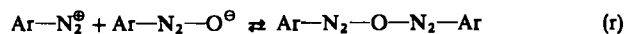


Abb. 2. Abhängigkeit der relativen Konzentration der Diazo-Gleichgewichtsformen vom pH-Wert (schematisch) [56, 60].

Außerdem hat aber auch das Gleichgewicht (r) beim gleichen pH-Wert ein Konzentrationsmaximum für das Diazoanhydrid (Abb. 2).



Das Maximum der Dediazonierungsgeschwindigkeit bei $\text{pH} = \text{pK}_m$ kann deshalb ebensogut mit einem über das Diazoanhydrid führenden Mechanismus gedeutet werden. Dies würde den Befunden von Rüchardt et al.^[48] über die Gomberg-Bachmann-Reaktion in Wasser-Aren-Gemischen entsprechen.

Trägt man den prozentualen Anteil der Diazoanhydrid-[Gl. (r)] und der Diazohydroxid-Gleichgewichtsform [Gl. (q)] logarithmisch gegen den pH-Wert auf, so ergeben sich beiderseits des Maximums Neigungen von 2:1 bzw. 1:1^[56] (Abb. 2). Dies sollte an sich die Möglichkeit bieten, aus den Neigungen des gegen den pH-Wert aufgetragenen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zwischen Diazoanhydrid und Diazohydroxid als Zwischenprodukt der Dediazonie-

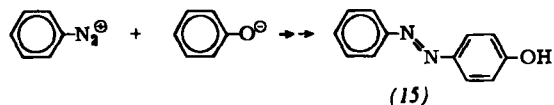
rung zu differenzieren. Die gefundenen Neigungen sind jedoch auf beiden Seiten des Geschwindigkeitsmaximums verschieden und liegen weder bei 1:1 noch 1:2, sondern bei gebrochenen Werten.

Erst eine genauere Analyse wird Aussagen ermöglichen, ob diese gebrochenen Werte auf gebrochenen Reaktionsordnungen bezüglich $[H^+]$ und $[OH^-]$ basieren oder auf eine Überlagerung von zwei oder mehr Mechanismen zurückzuführen sind, von denen jeder eine andere ganzzahlige Abhängigkeit von der Säure- oder Basekonzentration aufweist.

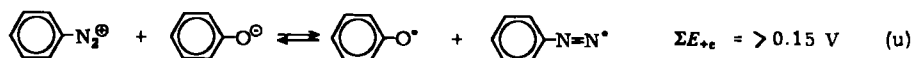
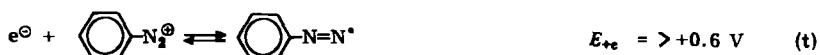
Gebrochene Reaktionsordnungen bezüglich Diazonium-Ion und/oder anderen Konzentrationen im System deuten auf Radikalkettenreaktionen. Das Auftreten radikalischer Zwischenstufen ist in verschiedenartigen wäßrigen Systemen von Diazoniumsalzen durch ESR, CIDNP, Kinetik und Produktanalysen sichergestellt worden. Seit der 1973 veröffentlichten Zusammenfassung^[2] sind viele weitere Arbeiten auf diesem Gebiet bekannt geworden, von denen hier nur wenige erwähnt werden können: Abgesehen von der in Abschnitt 5 besprochenen Dediazonierung in Methanol ist eine Radikalkette mit den sehr gründlichen Untersuchungen von Rüchardt et al.^[61] über die Dediazonierung in wäßrigen $NaNO_2$ -Lösungen sowie mit kinetischen bzw. spektralanalytischen (inkl. CIDNP) Messungen in Gemischen von DMSO und Pyridin^[43] sowie TFE und Pyridin^[62] im Einklang.

te Elektronenübertragung ($k = 1.8 \cdot 10^{10}$ bis $2.5 \cdot 10^{10} s^{-1}$) wahrscheinlich machen.

Die Geschwindigkeit der heterolytischen Hydroxy-dediazonierung des Typs (f) \rightarrow (d) ist im pH-Bereich, in dem die Diazogleichgewichte auf der Seite des Diazonium-Ions liegen (d. h. bei $pH < pK_m$, vgl. Abb. 2), pH-unabhängig. Im schwach alkalischen Bereich entsteht deshalb das dem Diazonium-Ion entsprechende Phenol, das bei diesen pH-Werten im Gleichgewicht mit dem Phenolat-Ion vorliegt und leicht mit dem Diazonium-Ion zur Hydroxyazoverbindung (15) reagiert. Das Phenolat-Ion hat ein Redoxpotential [Gl. (s)] von der gleichen Größenordnung wie das für das Gleichgewicht Diazonium-Ion \rightleftharpoons Diazoradikal [Gl. (t)] von Waters^[64] geschätzte Redoxpotential. Die Kombination (u) der beiden Gleichungen (s) und (t) läßt erkennen, daß die Bildung von Diazoradikal und Phenoxyradikal im optimalen pH-Bereich (Phenol-Phenolat-Gleichgewicht auf der Seite des Phenolates, Diazo-Gleichgewichte auf der Seite des Diazonium-Ions) begünstigt ist. Für Lösungen von Benzoldiazoniumsalz und Natriumphenolat (allerdings in Methanol) konnten Bubnov et al.^[65] radikalische



nolat-Ion hat ein Redoxpotential [Gl. (s)] von der gleichen Größenordnung wie das für das Gleichgewicht Diazonium-Ion \rightleftharpoons Diazoradikal [Gl. (t)] von Waters^[64] geschätzte Redoxpotential. Die Kombination (u) der beiden Gleichungen (s) und (t) läßt erkennen, daß die Bildung von Diazoradikal und Phenoxyradikal im optimalen pH-Bereich (Phenol-Phenolat-Gleichgewicht auf der Seite des Phenolates, Diazo-Gleichgewichte auf der Seite des Diazonium-Ions) begünstigt ist. Für Lösungen von Benzoldiazoniumsalz und Natriumphenolat (allerdings in Methanol) konnten Bubnov et al.^[65] radikalische



Das Problem des Initialschrittes (vgl. Abschnitt 5) konnte bei der Reaktion in wäßriger Lösung in Gegenwart von Nitrit-Ionen^[61] im Sinne der Bildung und des radikalischen Zerfalls eines kovalenten Zwischenprodukts $\text{Ar}-\text{N}_2-\text{NO}_2$ gedeutet werden. Für die Addukte von Diazonium-Ionen mit Pyridin ist diese Frage noch offen^[62].

Daß aber auch ein Übergang „freier“ Elektronen von einem Donor auf das Diazonium-Ion möglich ist, machen Versuche von Becker et al.^[23, 63] wahrscheinlich: Diese Autoren beobachteten, daß Diazoniumsalze die Fluoreszenz von Pyren (und anderen Arenen) mit einer Geschwindigkeit von $k_q = 2.5 \cdot 10^{10} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ löschen. Dies macht das Pyrenradikalkation und das Arendiazoradikal als Produkt der Elektronenübertragung wahrscheinlich. Pyren ist jedoch ein schwaches Nucleophil; die Konzentration seines kovalenten Produktes mit dem Diazonium-Ion wird auf weniger als 0.01 % im Gleichgewicht geschätzt. Würde die Elektronenübertragung über dieses in so kleiner Konzentration vorliegende potentielle Zwischenprodukt führen, so könnte die gemessene Geschwindigkeitskonstante nicht so groß sein, wohl aber bei einer dynamischen Fluoreszenzlöschung im angeregten Zustand des im Gleichgewicht bevorzugten Elektronendonator-Acceptor-Komplexes. Durch Pulsradiolyse ließ sich eine diffusionskontrollier-

Zwischenprodukte bei Azokupplungen mit Hilfe von ^{15}N -CIDNP nachweisen.

Die Phenolbildung erklärt deshalb qualitativ die komplexe Dediazonierungskinetik in schwach alkalischen Lösungen, insbesondere die Autokatalyse, den komplexen Einfluß von Sauerstoff (Phenole polymerisieren leicht oxidativ) und die Bildung polymerer, farbiger Endprodukte mit erheblichem Stickstoffgehalt.

7. Nucleophile Solvation als reaktionslenkender Faktor von Dediazonierungen

In den Abschnitten 2 bis 6 sind Dediazonierungen in einer Reihe von Lösungsmitteln beschrieben worden; diese Reaktionen sind durch eine überraschende und scheinbar nicht rationalisierbare Vielfalt von Mechanismen gekennzeichnet: Es gibt nicht nur *einen* heterolytischen und *einen* homolytischen Zerfallsweg, sondern mehrere. Es ist anzunehmen, daß in anderen, weniger gut untersuchten Systemen noch weitere Mechanismen auftreten.

Die Beobachtung, daß Methandiazonium-Ionen in der Gasphase stabil sind^[66], läßt vermuten, daß für die Dediazonie-

rung von Lösungen aliphatischer, aber auch aromatischer Diazonium-Ionen die Solvathülle wesentlich ist.

Das Diazonium-Ion ist ein elektrophiles Reagens, das insofern in einer besonderen Art solvatisiert ist, als nach *Ritchie*^[67] bei nucleophilen Additionen an den β -ständigen Stickstoff (z. B. mit N_3^- , CN^- , OH^-) keine Reorganisation der Solvathülle im Übergangszustand feststellbar ist.

Genauere Aussagen über diese „besondere Art der Solvation“ können zur Zeit noch kaum gemacht werden. In semi-quantitativer Weise läßt sich jedoch das von *Gutmann*^[45] entwickelte Konzept der dualen Lösungsmittelparameter auf die Dediazonierungen anwenden: Lösungsmittel können sowohl als Donoren als auch als Acceptoren mit den Solvaten in Wechselwirkung treten. *Gutmann* erkannte, daß man jede dieser Eigenschaften unabhängig voneinander mit je einem Standardsubstrat bestimmen kann. Es führte zwei Parameter ein, die Donor- und die Acceptorzahl (DN bzw. AN). Je nach Art der Solvation kann einer der beiden Parameter eine größere Rolle spielen.

In ähnlicher Weise haben *Koppel* und *Pal'm*^[68] bereits früher den Einfluß des Lösungsmittels durch vier Parameter erfaßt, die die nichtspezifische sowie die spezifische Solvation als Resultat der elektrophilen und der nucleophilen Eigenschaften des Mediums beschreiben. Für letztere wurden die Größen E und B eingeführt.

Überblickt man die im vorliegenden Aufsatz besprochenen Lösungsmittelsysteme, so stellt man fest, daß das Verhältnis der heterolytischen zu den homolytischen Reaktionen sich in der Reihenfolge $\text{HFIP} \approx \text{TFE} < \text{H}_2\text{O}$ (sauer) $\approx \text{CH}_3\text{OH}$ (sauer) $\leq \text{DMSO} < \text{HMPA}$ zugunsten der Bildung von Diazoaryl- und Arylradikalen verschiebt; ferner wird die Radikalbildung in TFE, in Wasser und DMSO durch Pyridin erhöht; eine ähnliche Wirkung haben nucleophile Zusätze wie Phenolat, NO_2^- und OH^- in Wasser sowie Methanolat in CH_3OH . Diese Tendenz zur Radikalbildung entspricht der Reihenfolge der Donor-Zahlen (DN) nach *Gutmann*^[45], den B-Werten nach *Koppel* und *Pal'm*^[68] sowie den N_{BS} -Werten für die Nucleophilie nach *P. v. R. Schleyer* et al.^[69], soweit sie bekannt sind (Tabelle 2).

Tabelle 2. Lösungsmittelparameter.

Lösungsmittel	N_{BS} [69]	DN [45, 70]	B [68]	AN [45]
HFIP (97 %)	-3.93	—	—	—
TFE (100 %)	-2.78	—	—	—
H_2O	-0.26	ca. 30	123	54.8
CH_3OH	0.01	[a]	—	41.3
DMSO	—	29.8	193	19.3
Pyridin	—	33.1	220	14.2
HMPA	—	38.8	234	10.6

[a] Die Donorzahl für Methanol ist höher als 19.1, aber niedriger als 33.8 [70].

Umgekehrt könnte man aus den Acceptorzahlen (AN) der Tabelle 2 schließen, daß in besseren Acceptorlösungsmitteln das einsame Elektronenpaar des β -Diazostickstoffs als Donor wirkt und dadurch die Heterolyse begünstigt würde. Da jedoch die heterolytische Dediazonierung nach *Swain* et al.^[15, 17] wie auch nach unseren kinetischen Messungen^[28] in vielen Lösungsmitteln (wäßrige Schwefelsäure, Eisessig, CH_2Cl_2 , TFE, HFIP, Fluoroschwefelsäure) ungefähr gleich rasch abläuft, ist ein Acceptorreinfluß des Lösungsmittels auf die Heterolyse viel weniger wahrscheinlich als ein Donoreinfluß auf

die Homolyse. Eine quantitative Korrelation zwischen der Donorzahl (nach *Gutmann*) und der Geschwindigkeit der homolytischen Dediazonierung ist allerdings kaum zu erwarten, da die Donorzahlen an einem System (Acceptoreigenschaften von SbCl_5) gemessen wurden und deshalb spezifische Einflüsse, die bei Diazonium-Ionen eine Rolle spielen mögen, grundsätzlich nicht erfassen können.

Über die Art der Solvation von Arendiazonium-Ionen mit DMSO geben die in Abschnitt 3 referierten Versuche einigen Aufschluß. Azokupplungsversuche in $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen^[71] lassen darauf schließen, daß Diazonium-Ionen mit DMSO stabilere Solvate als mit Wasser bilden.

Wir möchten betonen, daß dadurch nur eine spezifische nucleophile Solvation als Voraussetzung für eine homolytische Dediazonierung wahrscheinlich gemacht wird; über die Art der Wechselwirkung zwischen Solvensmolekül und Diazonium-Ion (kovalente Bindung, Elektronendonator-Acceptor-Komplex etc.) ist damit noch nichts ausgesagt.

Für die eigentliche Elektronenübertragung zum Diazonium-Ion ist diese Solvation offenbar eine Voraussetzung; sie ist jedoch nicht die einzige Bedingung: die Donorpartikel muß außerdem ein entsprechend günstiges Redoxpotential aufweisen, d. h. sie muß fähig sein, durch Abgabe eines Elektrons ein relativ stabiles Teilchen zu bilden. Als sehr gutes Beispiel mag das Nitrit-Ion dienen, das in Stickstoffdioxid übergeht^[61].

Zu diesem Gesichtspunkt haben *Becker* et al.^[23] interessante Korrelationen zwischen Oxidationspotential des Donors und Reduktionspotential des Diazonium-Ions zusammengestellt. Sie konnten verständlich machen, daß von den beiden grundsätzlichen Möglichkeiten von Dediazonierungsreaktionen diejenige bevorzugt ist, bei der das für die Abspaltung von N_2 erforderliche Elektron mit geringstem Energieaufwand zur Verfügung gestellt werden kann. Dies ist beim heterolytischen Reaktionstyp die „intramolekulare“ Elektronenübertragung von der Arylgruppe unter Bildung eines Aryl-Kations mit oder ohne Beteiligung eines externen Acceptorlösungsmittels; bei der homolytischen Dediazonierung ist es jedoch die Elektronenübertragung von einem externen Donor.

Für die Kombination von Nucleophilie und Fähigkeit zur Abgabe eines Elektrons haben wir den Ausdruck „nucleofuge homolytische Abgangsgruppe“ gewählt^[21]. Grundsätzlich sollte es möglich sein, quantitative Aussagen über die Reaktivität solcher Partikel gegenüber Diazonium-Ionen mit Hilfe einer Zwei-Parameter-Gleichung zu machen, wobei der eine Parameter ein Maß für die Donor-Eigenschaft der Partikel, der andere das Redoxpotential ist. Der komplexe Charakter der Kinetik homolytischer Dediazonierungen dürfte jedoch die Gewinnung vergleichbarer Geschwindigkeitskonstanten, die nur die Radikalbildungsstufe erfassen, außerordentlich erschweren.

Die in dieser Zusammenfassung besprochenen eigenen Arbeiten sind in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekte 2.245.69, 2.722.72 und 2.406-0.75, und durch Stipendien der Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG unterstützt worden. Professor Bunnnett und Professor Rüchardt danke ich für die Überlassung unveröffentlichter Manuskripte, Professor Gutmann für Anregungen zum letzten Abschnitt dieser Arbeit.

Eingegangen am 24. März 1977 [A 201]

- [1] W. Kirmse, *Angew. Chem.* 88, 273 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 251 (1976).
- [2] H. Zollinger, *Acc. Chem. Res.* 6, 335 (1973).
- [3] R. G. Bergstrom, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2975.
- [4] J. F. Bunnett, *J. Chem. Soc.* 1954, 4717.
- [5] L. Horner, H. Stöhr, *Chem. Ber.* 85, 993 (1952).
- [6] D. F. DeTar, T. Kosuge, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6072 (1958).
- [7] T. J. Broxton, J. F. Bunnett, C. H. Paik, *Chem. Commun.* 1970, 1303; J. F. Bunnett, Ch. Yijima, *J. Org. Chem.*, im Druck; T. J. Broxton, J. F. Bunnett, C. H. Paik, *ibid.*, im Druck.
- [8] B. Gloor, B. L. Kaul, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 55, 1596 (1972).
- [9] M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1400 (1940).
- [10] E. S. Lewis, W. H. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 304 (1952).
- [11] E. S. Lewis, J. M. Insole, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 34 (1964).
- [12] E. S. Lewis, L. D. Hartung, B. M. McKay, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 419 (1969).
- [13] P. Burri, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 56, 2204 (1973); P. Burri, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, *ibid.* 57, 2099 (1974).
- [14] C. G. Swain, J. E. Sheats, D. G. Gorenstein, K. G. Harbison, R. J. Rogers, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2973.
- [15] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 783 (1975).
- [16] C. G. Swain, E. C. Lupton, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4328 (1968).
- [17] C. G. Swain, J. E. Sheats, D. G. Gorenstein, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 791 (1975); C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *ibid.* 97, 796 (1975).
- [18] R. G. Bergstrom, R. G. M. Landells, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3301 (1976).
- [19] Y. Hashida, R. G. M. Landells, G. E. Lewis, I. Szele, H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.* 100, im Druck.
- [20] E. S. Lewis, J. M. Insole, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5043 (1966); E. S. Lewis, R. E. Holliday, *ibid.* 92, 426 (1969); E. S. Lewis, P. G. Kotcher, *Tetrahedron* 25, 4873 (1969).
- [21] A. K. Bose, I. Kugajevsky, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2325 (1966).
- [22] H. Böttcher, H. G. O. Becker, V. L. Ivanov, M. G. Kuzmin, *Chimia* 27, 437 (1973).
- [23] H. G. O. Becker, E. Fanghänel, K. Schiller, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg* 16, 322 (1974).
- [24] CO₂ als Abgangsgruppe: M. Stiles, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3802 (1960); R. Gompper, G. Seybold, B. Schmolke, *Angew. Chem.* 80, 404 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 389 (1968); Beispiele für H⁺ als Abgangsgruppe: J. I. Cadogan, P. G. Hibbert, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 338; Ch. Rüchardt, C. C. Tan, *Angew. Chem.* 82, 547 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 522 (1970).
- [25] G. A. Olah, J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 208 (1975).
- [26] P. Kovacic, J. F. Gormish, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3819 (1966), und frühere Arbeiten.
- [27] K. R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4535 (1960).
- [28] I. Szele, H. Zollinger, *J. Am. Chem. Soc.* 100, im Druck.
- [29] Vgl. dazu z.B. die Falsifikationstheorie von Popper: K. R. Popper: *Logik der Forschung*. 6. Aufl. J. C. B. Mohr, Tübingen 1976; *The Logic of Scientific Discovery*. 8. Aufl. Hutchinson, London 1975.
- [30] Der Ausdruck Stoßkomplex (encounter complex) stammt von der Betrachtung der (bimolekularen) Additionsreaktion $A + B \rightarrow (A, B) \rightarrow A - B$. Die Dediazonierung entspricht der (monomolekularen) Dissoziationsreaktion, bei der wegen des mikroskopischen Reversibilitätsprinzips nach der eigentlichen Dissoziation primär ein (A,B) entsprechender Komplex entsteht, den man deshalb, obschon sprachlich mißverständlich, ebenfalls Stoßkomplex nennen sollte.
- [31] Vgl. Zusammenfassung von D. J. Raber, J. M. Harris, P. v. R. Schleyer in *M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*. Wiley-Interscience, New York 1973, Band II.
- [32] Um die Diskussion nicht zu stark zu komplizieren, vernachlässigen wir hier die Möglichkeit, daß das Gegenion des Diazonium-Ions (in unserem Fall: BF₄⁻) auch an den Zwischenprodukten beteiligt sein kann und daß es sich deshalb bei (1) um einen „Molekül-Kation-Anion-Komplex“, bei (2) um ein – nicht näher charakterisiertes – Ionenpaar Ar⁺BF₄⁻ handeln könnte.
- [33] L. Radom, D. Poppinger, R. C. Haddon in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: *Carbonium Ions*. Wiley, New York 1976, Band V, S. 2320.
- [34] I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, London 1976.
- [35] Zusammenfassung: P. Rys, *Acc. Chem. Res.* 9, 345 (1976); *Angew. Chem.* 89, 847 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 807 (1977).
- [36] R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3350 (1961).
- [37] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5428 (1976).
- [38] E. M. Evlet, P. M. Horowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5636 (1971); R. Gleiter, R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *Chem. Ber.* 105, 8 (1972); H. H. Jaffe, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 40, 3082 (1975).
- [39] A. Cox, T. J. Kemp, D. R. Payne, M. C. R. Symons, D. M. Allen, P. P. de Moira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 693.
- [40] G. F. Koser, *J. Org. Chem.* 42, 1474 (1977).
- [41] J. D. Dill, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1 (1977).
- [42] N. Kanigata, M. Kobayashi, H. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45, 2047 (1972).
- [42a] L. R. Subramanian, M. Hanack, L. W. K. Chang, M. A. Imhoff, P. v. R. Schleyer, F. Effenberger, W. Kurtz, P. J. Stang, T. E. Dueber, *J. Org. Chem.* 41, 4099 (1976).
- [43] Y. Hirose, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 59, 1427 (1976).
- [44] J. F. Bunnett, C. C. Wasmer, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5534 (1966); D. L. Brydon, J. I. G. Cadogan, *Chem. Commun.* 1966, 744.
- [45] V. Gutmann, *Electrochim. Acta* 21, 661 (1976); *Chimia* 31, 1 (1977).
- [46] F. Tröndlin, Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.* 110, 2494 (1977).
- [47] M. S. Newman, W. H. Hung, *J. Org. Chem.* 39, 1317 (1974).
- [48] Ch. Rüchardt, E. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2431; Ch. Rüchardt, B. Freudenberg, E. Merz, *Chem. Soc. Spec. Publ.* 19, 154 (1965).
- [49] D. F. DeTar, M. N. Turetzky, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1745 (1955).
- [50] N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmüller, G. L. Closs, M. Shobataki, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3664 (1972).
- [51] Siehe z.B. J. F. Bunnett, H. Takayama, *J. Org. Chem.* 33, 1924 (1968); *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5173 (1968).
- [52] C. K. Ingold und L. P. Hammett haben in den zwanziger und dreißiger Jahren die physikalisch-organische Chemie systematisch aufgebaut.
- [53] Zusammenfassung: H. Zollinger: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser, Basel 1958, S. 61–63; *Diazo and Azo Chemistry*. Interscience, New York 1961, S. 57–60.
- [54] K. H. Saunders: *The Aromatic Diazo-Compounds*, 2. Aufl. Arnold, London 1949, S. 99.
- [55] J. Besse, Dissertation ETH 1976.
- [56] W. Schwarz, geplante Dissertation ETH.
- [57] 4-Chlor-3-nitrobenzoldiazonium-Ion: D. Macháčeková, V. Štěrbá, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 36, 3197 (1971).
- [58] 4-Chlor-2-nitrobenzoldiazonium-Ion: M. Matrká, Z. Ságner, V. Chmátal, V. Štěrbá, M. Vesely, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 1462 (1967); I. Pikulik, ETH, unveröffentlicht.
- [59] 4-Chlorbenzoldiazonium-Ion: W. Schwarz [56].
- [60] C. Wittwer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 37, 1954 (1954).
- [61] H.-J. Oppenorth, Ch. Rüchardt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1333.
- [62] P. Burri, H. Loewenschuss, H. Zollinger, G. K. Zwolinski, *Helv. Chim. Acta* 57, 395 (1974); H. Loewenschuss, G. H. Wahl, Jr., H. Zollinger, *ibid.* 59, 1438 (1976).
- [63] H. G. O. Becker, G. Schukat, M. G. Kuzmin, *J. Prakt. Chem.* 317, 229 (1975); H. G. O. Becker, R. Ebisch, G. Israel, G. Kroha, W. Kroha, O. Brede, R. Mehnert, *ibid.* 319, 98 (1977).
- [64] W. A. Waters, 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem. 4, 307 (1971).
- [65] N. N. Bubnov, K. A. Bilevitch, L. A. Polyakova, O. Yu. Okhlobystin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1058.
- [66] M. S. Foster, J. L. Beauchamps, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2425 (1972).
- [67] Zusammenfassung: C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.* 5, 348 (1972).
- [68] I. A. Koppel, V. A. Pal'm, *Reakts. Sposobnost Org. Soedin.* 8, 291 (1971).
- [69] F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7667 (1976), und frühere Arbeiten.
- [70] T. Ogata, T. Fujisawa, N. Tanaka, H. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 2759 (1976).
- [71] Y. Hirose, Dissertation ETH 1975, S. 30–32.