

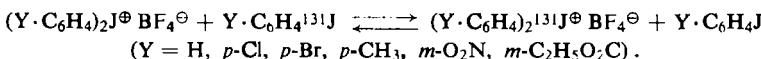
OLEG A. REUTOW, GÜNTER ERTEL und OLGA A. PTIZYNA

Untersuchung der Isotopenaustauschreaktion zwischen Diarylodonium-borfluoriden und ^{131}J -markierten Aryljodiden

Vom Lehrstuhl für Organische Chemie der Moskauer Staatlichen Lomonossow-Universität
(Eingegangen am 20. Juni 1960)

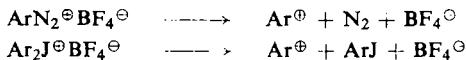
Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die heterolytische Isotopenaustauschreaktion zwischen Diarylodonium-borfluoriden und ^{131}J -markierten Aryljodiden wird untersucht.



Substituenten II. Ordnung verlangsamen die Reaktion stark, eine Erscheinung, die sich plausibel deuten läßt. Die betrachtete Reaktion kann als geeignete Methode zur Darstellung von mit radioaktivem Jod markierten Diarylodoniumsalzen empfohlen werden.

A. N. NESMEJANOW und Mitarbb.¹⁻⁴⁾ untersuchten die thermische Zersetzung von Aryldiazonium-borfluoriden und Diarylodonium-borfluoriden in Gegenwart verschiedener organischer Verbindungen und stellten dabei fest, daß genannte Borfluoride sich heterolytisch unter Bildung von Arylkationen zersetzen:



Letztere greifen die Stelle höchster Elektronendichte im organischen Molekül an.

So zeigten L. G. MAKAROWA und A. N. NESMEJANOW⁴⁾, daß bei thermischer Zersetzung des Diphenylodonium-borfluorids in Gegenwart von Pyridin, Trimethylamin, Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Triphenylstibin, Diphenylsulfid und Diphenylselenid Borfluoride der entsprechenden Onium-Verbindungen erhalten werden.

Bei der Zersetzung von Benzoldiazonium-borfluorid in Chlorbenzol oder Brombenzol erhielten A. N. NESMEJANOW und Mitarbb. Diphenylchloronium-²⁾ und Diphenylbromoniumsalze¹⁾. Diphenylodoniumsalze bilden sich nur bei Zersetzung des Benzoldiazonium-borfluorides in einem Gemisch von Jodbenzol und Aceton, aber nicht in reinem Jodbenzol^{3).}

Diphenyliodonium-⁵⁾ und Diphenylbromoniumsalze³⁾ entstehen auch, wie A. N. NESMEJANOW zeigte, beim selbständigen Zerfall von Doppelsalzen des Benzoldiazoniumjodides mit Quecksilberjodid bzw. des Benzoldiazoniumbromides mit Quecksilberbromid.

¹⁾ A. N. NESMEJANOW, T. P. TOLSTAJA und L. S. ISSAJEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **104**, 872 [1955].

²⁾ A. N. NESMEJANOW und T. P. TOLSTAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **105**, 95 [1955].

³⁾ A. N. NESMEJANOW und T. P. TOLSTAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **128**, 726 [1959].

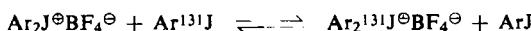
⁴⁾ L. G. MAKAROWA und A. N. NESMEJANOW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1945**, 617.

⁵⁾ A. N. NESMEJANOW, Z. anorg. allg. Chem. **178**, 300 [1929].

In allen Fällen verläuft die Bildung der Diphenylhalogenoniumsalze auf ein und dieselbe Art: Das bei der Zersetzung des Benzoldiazonium-borfluorides oder des Doppelsalzes mit Quecksilberhalogeniden in Gegenwart von Halogenbenzolen entstehende Phenylkation lagert sich unter Aufnahme eines einsamen Elektronenpaars an das Halogenatom an.

Es ist augenscheinlich, daß das bei der Zersetzung des Diphenyljodonium-borfluorides entstehende Phenylkation sich vollkommen analog verhalten muß.

Diese Erwägungen führten uns zu dem Schluß, daß die in dieser Arbeit beschriebene Isotopenaustauschreaktion zwischen Diaryljodonium-borfluoriden und Aryljodiden durchführbar sein müsse, und zwar gemäß dem Schema:



Die für diese Reaktion benötigten radioaktiven Aryljodide wurden durch thermische Zersetzung von Diaryljodoniumjodiden erhalten, deren Jod-Anion durch radioaktives ^{131}J markiert worden war.

Die Diaryljodonium-borfluoride wurden nach der von L. G. MAKAROWA und A. N. NESMEJANOW zur Synthese von Diphenyljodonium-borfluorid ausgearbeiteten Methode⁴⁾ dargestellt.

In Tab. 1 sind die von uns erhaltenen Diaryljodonium-borfluoride mit ihren Schmelz- und Zersetzungstemperaturen angeführt.

Tab. 1. Diaryljodonium-borfluoride

	Schmp. °C	Zers.- Temp. °C	Aus- beute %	Analyse			Gef. C H F		
				Ber. C	Ber. H	Ber. F	Gef. C	Gef. H	Gef. F
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}\text{BF}_4$	136	210	79	39.17	2.74	20.68	39.11	2.65	21.04
							39.19	2.68	21.54
$((p)\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	181.5 – 182	224	27	33.00	1.85		33.14	1.72	
							33.15	1.73	
$((p)\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	193.5	217	4	27.41	1.53	14.45	28.03	1.55	14.65
							28.00	1.53	14.60
$((p)\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	106.5 – 108	216	35	42.46	3.56	19.19	42.07	3.51	18.99
							42.08	3.68	19.48
$((p)\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	187	209	69	39.29	3.30	17.76	39.09	3.12	18.13
							38.95	2.98	18.28
$((m)\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	199	224	74	31.47	1.76		31.43	1.79	
$((m)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{J}\text{BF}_4$	93	221	9	42.22	3.54		42.30	3.67	
							42.18	3.71	

Es erwies sich, daß die betrachtete Isotopenaustauschreaktion nur bei Temperaturen nahe der Zersetzungstemperatur des Diaryljodonium-borfluorides verläuft.

Wir untersuchten die Isotopenaustauschreaktion von Diphenyljodonium-borfluorid mit Jodbenzol, von Bis-[*p*-Chlor-phenyl]-jodonium-borfluorid mit *p*-Chlor-jodbenzol, von Bis-[*p*-brom-phenyl]-jodonium-borfluorid mit *p*-Bromjodbenzol, von Di-[*p*-tolyl]-jodonium-borfluorid mit *p*-Jodtoluol, von Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-jodonium-borfluorid mit *p*-Jodanisol, von Bis-[*m*-nitro-phenyl]-jodonium-borfluorid mit *m*-Jodnitrobenzol und von Bis-[*m*-carbäthoxy-phenyl]-jodonium-borfluorid mit *m*-Jodbenzoësäure-äthylester.

In Tab. 2 sind die Reaktionsbedingungen unserer Versuche (Temperatur und Reaktionsdauer), der Austauschgrad und die Ausbeute an radioaktivem Diaryljodonium-borfluorid angegeben.

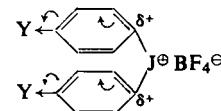
Tab. 2. Isotopenaustauschreaktion zwischen Diaryljodonium-borfluoriden und radioaktiven Arylijodiden

Diaryljodonium-borfluorid	Temperatur °C	Reaktions-dauer Std.	Austausch-*) grad %	Ausb.**) %
(C ₆ H ₅) ₂ JBF ₄	198 – 202	2	36	66
((p)Cl·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	200	2	33	83
		4	69	64
((p)Br·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	200	2	8	85
		4	20	62
		6	30	–
((p)CH ₃ ·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	199	4	16	26
((p)CH ₃ O·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	181	2	8	89
		4	17	85
	192.5	2	16	76
		4	26	53
((m)O ₂ N·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	183	4	4	83
	192	4	5	60
	200	1	0	79
((m)C ₂ H ₅ O ₂ C·C ₆ H ₄) ₂ JBF ₄	181	1	9	45

*) Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus einer Reihe von Parallelversuchen bei optimalen Reaktionsbedingungen.

Wegen der verschiedenen thermischen Beständigkeit der Diaryljodonium-borfluoride war es nicht möglich, alle Versuche bei ein und derselben Temperatur durchzuführen. Daher kann aus unseren Versuchen ein zusammenfassender Schluß über den Einfluß der Natur der Substituenten in *para*- und *meta*-Stellung im Benzolkern auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Isotopenaustausches auch nur vorsichtig in der Form gezogen werden, daß Substituenten II. Ordnung die betrachtete Reaktion stark verlangsamen. Eine mögliche Erklärung kann folgendermaßen gegeben werden:

Substituenten II. Ordnung erleichtern die Spaltung der Bindung C—J im Molekül des Diaryljodonium-borfluorides unter Bildung eines Arylkations ^{*)}. Das ist verbunden mit einem Elektronenabzug aus den Benzolkernen durch den Substituenten Y^{**)†} und Induktion einer positiven Partialladung an dem Kohlenstoffatom, das mit dem positiv geladenen Jodatom verbunden ist.



Natürlich ist hier die Bindung C^{δ+}—J^{δ-} im Vergleich zu der im Diphenyljodoniumkation (C₆H₅)₂J^{δ+} abgeschwächt.

*) Wir lassen dabei die Frage außer Betracht, inwieweit dieses Arylkation ein freies, kinetisch unabhängiges Teilchen darstellt.

**) Zur Erleichterung der graphischen Darstellung betrachten wir ein Beispiel mit einem Substituenten in *para*-Stellung, obgleich wir mit *meta*-substituierten Diaryljodoniumsalzen arbeiteten. Selbstverständlich ist der Einfluß eines Substituenten in *meta*-Stellung von gleicher, wenn auch wesentlich schwächerer Art.

Genügend nucleophile Reaktionskomponenten, wie z. B. Alkoholate, Phenolate oder Amine, werden leicht vom Arylkation aryliert. Bei der Zersetzung von unsymmetrischen Diaryljodoniumsalzen lagert sich stets das Arylkation an den nucleophilen Reaktionspartner an, dessen Substituent Y stärker elektronegativ ist^{6,*).}

In der von uns untersuchten Isotopenaustauschreaktion geht jedoch die Arylierung bei Anwesenheit von Substituenten II. Ordnung im Benzolkern (O_2N^- - und $C_2H_5O_2C^-$) nicht vor sich. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat in dieser Reaktion die Abnahme der Elektronendichte am Jodatom im Aryljodid-Molekül infolge Elektronenabzuges durch den Substituenten Y den entscheidenden Einfluß.

Selbstverständlich wird der Angriff eines Jodatoms mit verringriger Elektronendichte (im Vergleich zu der im Jodbenzol-Molekül) durch das Arylkation erschwert. Bei unsubstituiertem Phenyl und im Falle der Anwesenheit von Substituenten I. Ordnung im Benzolkern werden durch die Isotopenaustauschreaktion Diaryljodoniumborfluoride mit ausreichend hoher Aktivität erhalten. Daher kann die betrachtete Reaktion als geeignete Methode zur Darstellung von mit radioaktivem Jod markierten Diaryljodoniumsalzen empfohlen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung von mit radioaktivem Isotop ^{131}J -markierten Aryljodiden

1. *Darstellung radioaktiven Jodbenzols:* 40.8 g (0.1 Mol) Diphenyljodoniumjodid werden im Mörser sorgfältig mit frischgefälltlem Silberoxyd, erhalten aus 17 g (0.1 Mol) Silbernitrat und 50 ccm 2*n* NaOH, vermengt. Die erhaltene Masse wird nach einigen Stunden filtriert und der Rückstand sorgfältig mit Wasser gewaschen. Zum Filtrat werden 36 ccm einer wäßrigen Lösung von radioaktivem Kaliumjodid gegeben, 4.2 mC enthaltend, und danach soviel einer wäßrigen Lösung von inaktivem Kaliumjodid, daß das Diphenyljodoniumjodid gerade quantitativ ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen. Das radioaktive Diphenyljodoniumjodid wird in ein weites, mit durch Schliff verbundenem Rückflußkühler versehenes Probierglas übergeführt und im Luftbad bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt, das erhaltene Öl in Äther gelöst, filtriert, mit 2*n* NaOH gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird das erhaltene radioaktive Jodbenzol destilliert, wobei die Fraktion mit dem Siedepunkt 186.8–188.8° und dem Brechungsindex n_D^{20} 1.6199 aufgefangen wird. Literaturangaben: Sdp. 188.6°⁸⁾; n_D^{20} 1.6197⁹⁾. Ausb. 21.3 g (52% d. Th.).

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität des Jodbenzols wird das letztere in festes *p*-Jodnitrobenzol übergeführt. 0.5ccm des radioaktiven Jodbenzols werden mit nichtaktivem

*¹) Eine analoge Gesetzmäßigkeit ist bei der Darstellung von metallorganischen Verbindungen durch Zersetzung von unsymmetrischen Diaryljodonium-Doppelsalzen $ArAr'JX \cdot MeX_n$ mittels Metallpulvers zu beobachten, wo meistens das Radikal mit stärker elektronegativem Substituenten mit dem Metall reagiert. Diese Gesetzmäßigkeit wird als Beweisgrund für den heterolytischen Mechanismus dieser Reaktion betrachtet^{7).}

⁶⁾ F. M. BINGER, A. BIERLEY, M. DREXLER, E. M. GINDLER und C. C. LUMPKIN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2708 [1953].

⁷⁾ O. A. REUTOW, Angew. Chem. **72**, 198 [1960].

⁸⁾ J. TIMMERMANS, Bull. Soc. chim. Belgique **27**, 334 [1913]; Zit. nach C. **1914** I, 618.

⁹⁾ J. MEYER und R. MYLIUS, Z. physik. Chem. **95**, 356 [1921].

Jodbenzol auf 5.0 ccm verdünnt und unter Eiskühlung tropfenweise mit einem Gemisch von 5.5 ccm konz. Schwefelsäure und 5.0 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ccm Eiswasser verdünnt und der erhaltene gelbe Niederschlag des *p*-Jodnitrobenzols abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 169–170°. Lit.¹⁰⁾: Schmp. 171.5–172°. Eine genaue Einwaage von etwa 20 mg *p*-Jodnitrobenzol wird in einem Gemisch von Benzol und Aceton gelöst und tropfenweise auf ein Filter von etwa 2 cm Durchmesser aufgetragen. Das Filter wird an der Luft getrocknet, mit einer Lackschicht aus organischem Glas bedeckt und in ein Transparentpapier-Kuvert verschlossen. Die Aktivität wird mittels eines Glockenzählers Typ SI-2B am Meßgerät B-2 bestimmt.

2. Darstellung radioaktiven *p*-Chlorjodbenzols: 8.7 g (0.023 Mol) Bis-[*p*-chlor-phenyl]-jodoniumchlorid werden mit Silberoxyd, erhalten aus 4.3 g (0.025 Mol) Silbernitrat und 12.5 ccm 2*n* NaOH, verrieben. Nach mehreren Stunden wird die Masse filtriert und der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen. Zum Filtrat werden 10 ccm der wäßrigen Lösung radioaktiven Kaliumjodids mit einem Gehalt von 3.1 mC ¹³¹I hinzugegeben und wäßrige Kaliumjodid-Lösung bis zur vollen Ausfällung des Bis-[*p*-chlor-phenyl]-jodoniumjodids. Der Niederschlag wird abfiltriert und, wie vorher beschrieben, thermisch zersetzt. Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene *p*-Chlorjodbenzol wird aus Äthanol umkristallisiert. Schm. 51°. Lit.¹¹⁾: Schmp. 53°. Ausb. 0.8 g (7.4% d. Th.).

3. Darstellung radioaktiven *p*-Bromjodbenzols: Aus 23 g (0.05 Mol) Bis-[*p*-brom-phenyl]-jodoniumchlorid werden nach der für die Darstellung des *p*-Chlorjodbenzols beschriebenen Methode 1.0 g (3.7% d. Th.) ¹³¹I-markierten *p*-Bromjodbenzols erhalten. Vor der Umkristallisation aus Äthanol werden als Träger 0.7 g nichtaktiven *p*-Bromjodbenzols hinzugegeben. Schmp. 90.5°. Lit.¹²⁾: Schmp. 92°.

4. Darstellung radioaktiven *p*-Jodtoluols: Aus 21.8 g (0.05 Mol) Di-[*p*-tolyl]-jodoniumjodid werden nach der für die Synthese des *p*-Chlorjodbenzols angeführten Methode 2.3 g (10.6% d. Th.) radioaktiven *p*-Jodtoluols erhalten, markiert mit ¹³¹I. Nach Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 32–33°. Lit.¹³⁾: Schmp. 35°.

5. Darstellung radioaktiven *p*-Jodanisols: Aus 23.4 g (0.05 Mol) Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-jodoniumjodid werden nach der oben beschriebenen Methode 6.0 g (25.7% d. Th.) radioaktiven ¹³¹I-markierten *p*-Jodanisols erhalten. Nach Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 50°. Lit.¹⁴⁾: Schmp. 51–52°.

6. Darstellung radioaktiven *m*-Jodnitrobenzols: Aus 16.0 g (0.04 Mol) Bis-[*m*-nitro-phenyl]-jodoniumchlorid wird nach der beschriebenen Methode ¹³¹I-markiertes *m*-Jodnitrobenzol erhalten. Vor der Umkristallisation aus Äthanol werden 0.5 g nichtaktiven *m*-Jodnitrobenzols hinzugegeben. Schmp. 34–35°. Lit.¹⁵⁾: Schmp. 34.5°. Ausb. 1.1 g.

7. Darstellung radioaktiven *m*-Jodbenzoësäure-äthylesters: 16.5 g (0.036 Mol) Bis-[*m*-carboäthoxy-phenyl]-jodoniumchlorid werden in warmem Methanol gelöst und filtriert. Zur erhaltenen Lösung werden eine wäßrige Lösung von radioaktivem Kaliumjodid mit einem Gehalt von 0.4 mC ¹³¹I und von nichtaktivem Kaliumjodid bis zur völligen Ausfällung des Bis-[*m*-carboäthoxy-phenyl]-jodoniumjodids hinzugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und Äther gewaschen und, wie oben beschrieben, thermisch zersetzt. Das erhaltene Öl wird nach dem Erkalten in Äther gelöst, mit einer gesättigten Lösung von

¹⁰⁾ S. GAMBARJAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3510 [1908].

¹¹⁾ N. N. NAGORNOW, J. russ. physik.-chem. Ges. 42, 1159 [1910].

¹²⁾ R. L. DATTA und N. R. CHATTERJEE, J. Amer. chem. Soc. 41, 294 [1919].

¹³⁾ R. L. DATTA und N. R. CHATTERJEE, J. Amer. chem. Soc. 39, 437 [1917].

¹⁴⁾ F. REVERDIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1000 [1896].

¹⁵⁾ A. F. HOLLEMAN und B. R. DE BRUYN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 20, 354 [1901].

Natriumsulfit in Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und bei schwachem Vakuum destilliert, wobei die Fraktion mit Sdp.₁₅₅ 228° getrennt aufgefangen wird. Ausb. an radioaktivem *m*-Jodbenzoësäure-äthylester 4.7 g (23.6% d. Th.). n_D^{20} 1.5881. Brechungsindex des auf gleiche Art erhaltenen nichtaktiven *m*-Jodbenzoësäure-äthylesters (mit Sdp.₁₈ 155–158° und $d_4^{18.8}$ 1.7077) $n_D^{20.0}$ 1.5890 (Molekularrefraktion MR_D : gef. 54.49, ber. 54.62).

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität wird ein Tropfen des *m*-Jodbenzoësäure-äthylesters auf einem Rundfilter von 2 cm Durchmesser eingewogen, und sofort, wie unter A. 1. beschrieben, gemessen.

B. Isotopenaustauschreaktion zwischen Diaryljodonium-borfluoriden und radioaktiven Aryljodiden

In ein Schliff-Reagenzglas (NS 14.5) werden äquimolekulare Mengen (0.2–0.5 mMol) von Diaryljodonium-borfluorid und Aryljodid eingewogen. Das Reagenzglas wird mit einem zur Kapillare auslaufenden Luftkühler von etwa 25 cm Länge verschlossen und in einen auf die gewünschte Temperatur (180–200°) vorgeheizten, ölfüllten Thermostaten eingesetzt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Reagenzglas abgekühlt, der Inhalt zur Entfernung des Aryljodids mit Äther gewaschen, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, heiß filtriert, das Filtrat stark eingeengt und gekühlt, das abgeschiedene Diaryljodonium-borfluorid abfiltriert und mit Wasser und Äther gewaschen.

Zur Bestimmung der Aktivität wird eine genaue Einwaage des Borfluorids (etwa 20 mg) direkt auf dem Rundfilter in einigen Tropfen Aceton gelöst, an der Luft getrocknet und mit Lack aus organischem Glas bedeckt. Das Filter wird in ein Transparentpapier-Kuvert verschlossen und die Aktivität des Präparates, wie oben beschrieben, gemessen.

Die Ausbeute an radioaktivem Diaryljodonium-borfluorid wird in Parallelversuchen unter gleichen Bedingungen, aber unter Anwendung nichtaktiven Aryljodids bestimmt: Nach Beendigung der Reaktion wird das Reagenzglas gekühlt, der Inhalt zur Entfernung des Aryljodids mit Äther gewaschen, das zurückbleibende Aryljodid in kochendem Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wird bei 100–105° zur Trockne eingedampft und der Rückstand gewogen.