

PENTAZOLE—V¹

ZUM MECHANISMUS DER BILDUNG UND DES ZERFALLS VON PHENYL-PENTAZOL

I. UGI

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG.,
Leverkusen^a, Germany

(Received 13 May 1963)

Zusammenfassung—Aus Benzol-diazonium-chlorid und Lithiumazid bilden sich bei -30° in 80% wässrigem Methanol (Phase 1) Benzol-diazo-azid (I) und Phenyl-pentazol (II) im Verhältnis $Q_1 = 2.03 \pm 0.05$. In einem zweiphasigen Gemisch aus n-Hexan-Tetrachlorkohlenstoff (78 + 22 Gew. %) und 80% wässrigem Methanol (Phase 1 + 2) beträgt das Verhältnis der primären Reaktionsprodukte (I) und (II): $Q_{(1+2)} = 1.96 \pm 0.05$. Benzol-diazo-azid zerfällt in Phase 1 rund 2.5 mal rascher als in zweiphasigen Reaktionsgemisch.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird angenommen, dass sich die Bildung und der Zerfall von (I) und (II) gemäß Formelschema A unabhängig voneinander vollziehen.

GIBT man Lösungen von Benzol-diazonium-chlorid und Lithiumazid zusammen, so vereinigt sich das Benzol-diazonium-ion unmessbar rasch mit dem Azid-Ion. Als primäre Reaktionsprodukte lassen sich Benzol-diazo-azid (I) und Phenyl-pentazol (II) nachweisen,⁴⁻⁷ die mit stark verschiedener RG ($k_{B,Z} \ll k_{X,Z} \ll k_{B,B}, k_{X,B}$) zu den gleichen Endprodukten, Phenyl-azid (III) und Stickstoff zerfallen.

Die in einphasigen Systemen durch reaktionskinetische Messungen und ^{15}N -Markierungsversuche erhaltenen Ergebnisse^{1,3-9} ermöglichen keine Unterscheidung ob die Bildung und der Zerfall von Benzoldiazo-azid (I) und Phenyl-pentazol (II) durch unabhängige Mehrzentrenprozesse (IV) und (V) gemäß Formelschema A erfolgen, oder ob Benzol-diazo-azid nach-Formelschema B⁴ als Zwischenstufe der Bildung und des Zerfalls von Phenyl-pentazol fungiert. Auch quantenmechanische Betrachtungen¹⁰ gestatten nicht eine diese Alternativen auszuschliessen:

¹ IV Mitteil.: I. Ugi, H. Perlinger und L. Behringer, *Chem. Ber.* **92**, 1864 (1959).

² Die Versuche wurden 1958/59 im Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.³

⁴ I. Ugi, Habilitationsschrift, Univ. München, 1959 und *Angew. Chem.* **73**, 172 (1961).

⁵ R. Huisgen und I. Ugi, ^a *Angew. Chem.* **68**, 705 (1956); ^b *Chem. Ber.* **90**, 2914 (1957).

⁶ I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius und M. Vecchi, *Angew. Chem.* **68**, 753 (1956).

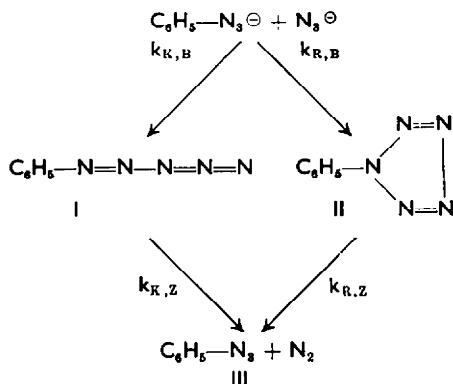
⁷ I. Ugi, H. Perlinger und L. Behringer, *Chem. Ber.* **91**, 2324 (1958).

⁸ Sammelref: I. Ugi in "Advances in Heterocyclic Chemistry" (Herausg.: A. R. Katritzky), Bd. IV, Academic Press, New York (im Druck).

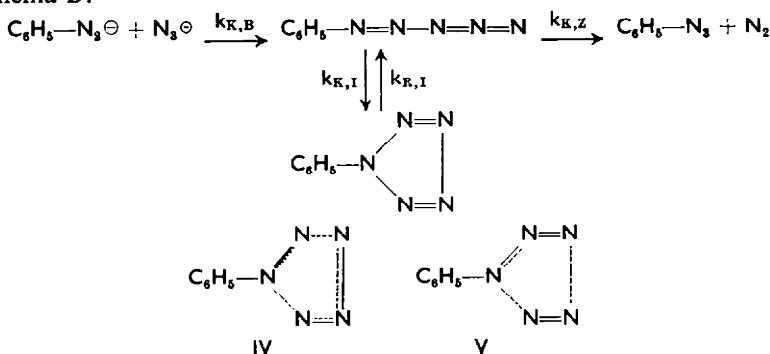
⁹ K. Clusius und H. Hürzeler, *Helv. Chim. Acta* **37**, 798 (1954); K. Clusius und M. Vecchi, *Ibid.* **39**, 1468 (1956).

¹⁰ I. Ugi und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **91**, 531 (1958).

^a J. D. Roberts, *Chem. Ber.* **94**, 273 (1961).

Formelschema A¹¹:

Formelschema B:



Bei einem Chemismus gemäss Formelschema A ist das beobachtete Mengenverhältnis Q von gebildetem Benzol-diazo-azid und Phenyl-pentazol unabhängig von $k_{K,Z}$ ($Q = k_{K,B}/k_{R,B}$), während nach Formelschema B das Verhältnis von "Primär-" zu "Sekundär-Stickstoff"⁴ eine Funktion von $k_{K,Z}$ ist ($Q \approx k_{K,Z}/k_{Z,I}$, falls, wie vorausgesetzt werden darf,⁴ $k_{B,I} \ll k_{Z,I}, k_{K,Z}$). Gäbe es für den Zerfall von Benzol-diazo-azid einen spezifischen Katalysator oder Hemmstoff, "X" durch den $k_{K,B}:k_{R,B}$ und $k_{K,I}$ mit Sicherheit nicht gleichsinnig mit $k_{K,Z}$ verändert werden, so wäre es leicht festzustellen ob Q von $k_{K,Z}$ abhängig ist. In geeigneten zweiphasigen Systemen lässt sich die Wirkung des gesuchten $k_{K,Z}$ -beeinflussenden Stoffes "X" simulieren.

Bei -30° in Methanol-Wasser (80 + 20 Gew. %) reagieren Benzol-diazonium-chlorid und Lithiumazid zu 67% Benzol-diazo-azid und 33% Phenyl-pentazol ($Q_1 = 2.03 \pm 0.05$); unter diesen Bedingungen zerfällt Benzol-diazo-azid mit $k_{K,Z,1} = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Führt man die gleiche Reaktion unter lebhafter Durchmischung in Gegenwart einer zweiten Phase (Phase 2: n-Hexan-Tetrachlorkohlenstoff, 78 + 22 Gew. %, annähernd der gleichen Dichte wie Phase 1, wodurch eine Entmischung der Phase 1 und 2 erschwert wird) durch, so wird $Q_{(1+2)} = 1.96 \pm 0.05$ ($Q_1 \approx Q_{(1+2)}$) und $k_{K,Z(1+2)} = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ gefunden.

Aus $k_{K,Z,1} > k_{K,Z(1+2)}$ geht hervor, dass in Phase 1 aus den Ionen gebildetes Benzol-diazo-azid im zweiphasigen System in nennenswerter Menge in Phase 2 übertritt um anschliessend in Phase II zu zerfallen. Einschränkend sei bemerkt, dass die Verteilung von Benzol-diazo-azid zwischen Phase 1 und Phase 2 nicht festgestellt werden konnte.

¹¹ Die Indizes K, R, B, Z und I beziehen sich auf Kette, Ring, Bildung, Zerfall und Isomerisierung.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Q in einphasigen Systemen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit aufweist (vgl. Tab.), spricht das Ergebnis des "Zwei-Phasen-Versuches" gegen die Bildung von Phenyl-pentazol aus Benzol-diazoazid, ohne jedoch einen Phenyl-pentazol-Zerfall über I auszuschliessen.

TABELLE. DAS VERHÄLTNIS VON "PRIMÄR-STICKSTOFF" ZU
"SEKUNDÄR-STICKSTOFF" BEI -30° IN ABHÄNGIGKEIT
VOM LÖSUNGSMITTEL

Reaktionsmedium (Gew. %)	Q
Methanol-Wasser (50 + 50)	1·84
Methanol-Wasser (75 + 25)	2·00
Methanol	2·45
Methanol-Tetrahydrofuran (50 + 50)	2·77
Methanol-n-Butanol (50 + 50)	2·92
Methanol-n-Butanol (10 + 90)	3·16

Die Daten aus dem "Zwei-Phasen-Versuch" ließen sich allenfalls auch durch die Annahme deuten, dass aus Azid- und Benzol-diazonium-ion zwei verschiedene Isomere (z.B. eine *cis*-und eine *trans*-Form) des Benzol-diazo-azids gebildet werden, von denen eines rasch zu Phenyl-pentazol cyclisiert, während das andere direkt zu Phenyl-azid und Stickstoff zerfällt. Solch unterschiedliches Verhalten der Stereoisomeren des Benzol-diazo-azids erscheint jedoch aufgrund der von Roberts¹⁰ errechneten "Flexibilität" der Diazo-azid-Kette nicht wahrscheinlich.

Die Abhängigkeit der Zerfalls-RG des Phenyl-pentazols ($k_{R,z}$) von der DK des Lösungsmittels,⁶ ist als ein Argument zugunsten einer 1,3-Spaltung nach V zu werten. Die allgemeinen Zusammenhänge zwischen der Polarität solcher Uebergangszustände und der Lösungsmittelabhängigkeit der RG von 1,3-Additionen sind kürzlich von R. Huisgen¹² diskutiert worden.

Somit ist der Bildung und dem Zerfall des Phenyl-pentazols durch einstufige Mehrzentrenprozesse (IV) und (V) gemäss Formelschema A gegenüber einem System von Folge- und Parallelreaktionen nach Formelschema B der Vorzug zu geben.

Frau L. Boos sei für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen gedankt. Die vorliegenden Untersuchungen wurden dankenswerterweise vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktionskinetische Messungen

In einer geschlossenen Apparatur¹⁰ wird die Lösung von 562 mg (4·00 mMol) Benzol-diazoniumchlorid in 35 ccm 80 Gew. % wässrigem Methanol auf -30° vorgekühlt (bei "Zwei-Phasen-Versuchen" unter Zusatz von 15 ccm eines Gemisches von 78 Gew. Teilen n-Hexan und 22 Gew. Teilen Tetrachlorkohlenstoff). Unter intensivem Rühren werden 5 ccm einer vortemperierten 1 m Lithiumazidlösung injiziert. Die Stickstoffentwicklung wird gasvolumetrisch verfolgt und graphisch ausgewertet. Wegen der relativ hohen Streuung von bis zu 20% wird die Bestimmung von $k_{R,z}$ 10-15 mal wiederholt.

Die Bestimmung des Mengenverhältnisses Q von Benzol-diazo-azid und Phenylpentazol

Das Verhältnis von "Primär"- und "Sekundär"-Stickstoff¹⁰ Q, wird ermittelt, indem im Anschluss an die reaktionskinetischen Messungen auf 0-10° erwärmt wird, wobei der "Sekundär-Stickstoff" austritt, der gasvolumetrisch gemessen wird.

¹¹ R. Huisgen, Proc. Chem. Soc., 357 (1961); Naturw. Rundschau 14, 43 (1961).