

Theodor Severin, Reinhold Schmitz¹⁾, Joachim Loske²⁾ und
Joachim Hufnagel

Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Natriumborhydrid

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 30. Juni 1969)

3-Nitro-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**4**) reagiert mit Natriumborhydrid in Wasser zu einem komplizierten Gemisch, aus dem Nitrobenzol (**8**), 3,3'-Dinitro-azobenzol (**6**), 3-Nitro-anilin (**1**), 3-Nitro-phenylhydrazin (**3**) und 3-Nitro-phenylazid (**2**) isoliert wurden. Auch aus anderen Diazoniumsalzen (**9**) erhält man mit Borhydrid u. a. Azoverbindungen (**10**).

Nach Befunden von *Hendrickson* reagieren Diazoniumsalze mit Natriumborhydrid in Methanol unter Abspaltung von Stickstoff zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen³⁾. Nähere Einsicht in den Reaktionsverlauf brachten Untersuchungen von *Musso* und Mitarbb. am Bimesityl-3,3'-bis-diazonium-bis-tetrafluoroborat, das mit Natriumborhydrid und Natriumbordeuterid in Methanol, Tetradeuteromethanol und Monodeuteromethanol umgesetzt wurde⁴⁾. Danach tritt überwiegend das saure Proton des Lösungsmittels an die Stelle des Diazoniumstickstoffes.

Es wird angenommen, daß das zunächst gebildete Aryldiimin sein Proton bzw. Deuteron am Stickstoff rasch mit dem Lösungsmittel austauscht.

Als Produkte der Reduktion von Benzoldiazoniumchlorid mit Borhydrid wurden Benzol, Anilin und Phenylhydrazin nachgewiesen⁵⁾.

Wir haben eine Reihe von Diazoniumsalzen in wäßriger Lösung mit Natriumborhydrid umgesetzt. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft unter Bildung zahlreicher nicht leicht trennbarer Verbindungen. Auch die chromatographische Reinigung bereitet Schwierigkeiten, da wahrscheinlich zersetzliche Substanzen eine scharfe Trennung der Zonen erschweren.

Bei der Umsetzung von 3-Nitro-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**4**) mit Natriumborhydrid entstehen Nitrobenzol (**8**), 3-Nitro-anilin (**1**), 3-Nitro-phenylhydrazin (**3**), 3-Nitro-phenylazid (**2**) und 3,3'-Dinitro-azobenzol (**6**) neben anderen nicht rein erhaltenen Verbindungen. Die niedrigen Ausbeuten sind zum Teil durch Verluste bei der Aufarbeitung bedingt. Im folgenden Schema ist ein möglicher Reaktionsablauf wiedergegeben.

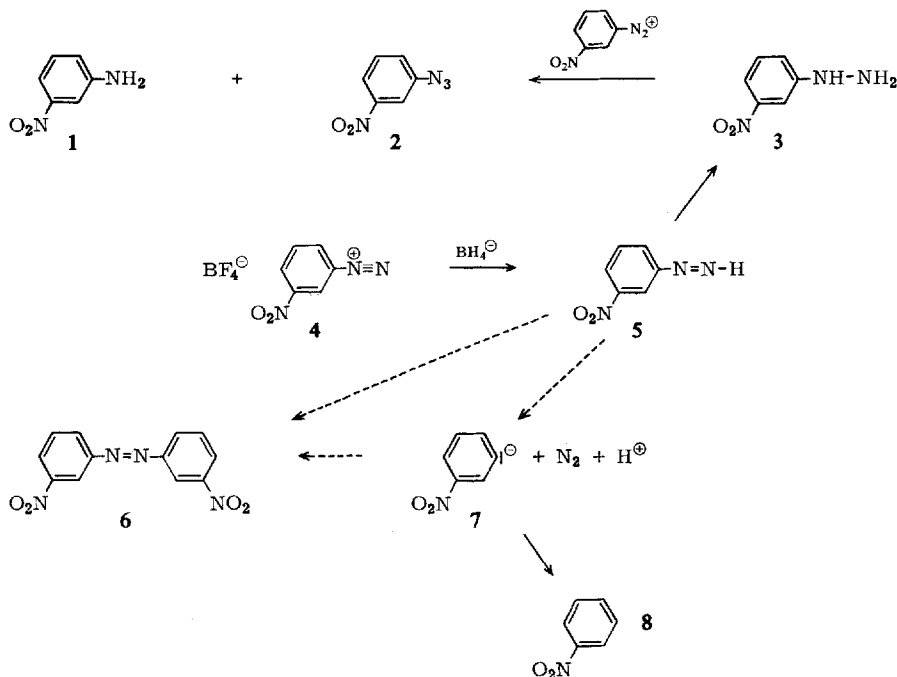
¹⁾ Aus der Dissertat. *R. Schmitz*, Univ. Marburg 1963.

²⁾ Aus der Dissertat. *J. Loske*, Univ. Marburg 1965.

³⁾ *J. B. Hendrickson*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1251 (1961).

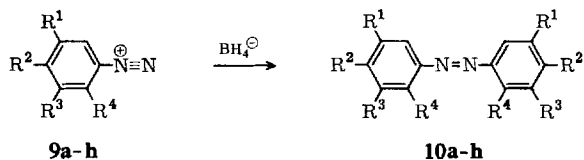
⁴⁾ *M. Bloch, H. Musso und U. J. Zahorszky*, Angew. Chem. **81**, 392 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 370 (1969).

⁵⁾ *S. W. Chaikin und W. G. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 122 (1949).



Danach wird zunächst ein Hydrid-Ion auf das Diazonium-Ion übertragen. Aus dem so gebildeten instabilen Aryldiimin (5) entsteht teilweise durch weitere Reduktion das Arylhydrazin. Es ist schon lange bekannt, daß sich Arylhydrazine mit Diazoniumsalzen zu Arylaminen und Arylaziden umsetzen⁶⁾. Damit ist die Bildung von 1 und 2 erklärt.

Der Aromat 8 kann aus dem Aryldiimin (5) gebildet werden. Nimmt man an, daß bei diesem Zerfall ein Proton und Stickstoff abgespalten werden, so könnte das gebil-



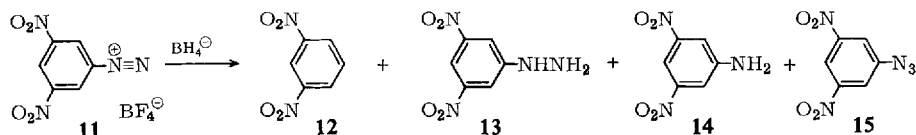
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	% Ausb.
a	H	Br	H	H	12
b	H	N(CH ₃) ₂	H	H	7
c	H	CH ₃ O	H	H	16
d	H	CH ₃	H	H	5
e	H	NO ₂	H	H	7
f	H	H	H	CH ₃	6
g	NO ₂	H	CH ₃ O	H	6
h	H	H	NO ₂	H	19

⁶⁾ Th. Curtius, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1263 (1893).

dete Carbanion **7** entweder ein Proton oder aber ein Diazonium-Ion anlagern. Durch eine solche Konkurrenzreaktion wäre die Bildung der Azoverbindung **6** verständlich. Die Experimente schließen jedoch andere Reaktionswege nicht aus; möglicherweise könnte auch das Aryldiimin bereits mit überschüssigem Diazoniumsalz kuppeln.

Die Bildung von Azoverbindungen haben wir auch bei der Reduktion anderer Diazoniumsalze mit Natriumborhydrid beobachtet (**9** → **10**). Auf die Isolierung weiterer Produkte wurde verzichtet. Die Tabelle zeigt, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen der Ausbeute und der Art der Substituenten nicht erkennbar ist.

Bei der Umsetzung von 1,3-Dinitro-benzol oder 1,3,5-Trinitro-benzol mit Natriumborhydrid werden Hydrid-Ionen auf den aromatischen Kern übertragen⁷⁾. Anhaltspunkte für eine analoge Reaktion ergaben sich bei der Reduktion von 3,5-Dinitro-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**11**) mit Natriumborhydrid nicht. Es wurden lediglich 1,3-Dinitro-benzol (**12**), 3,5-Dinitro-anilin (**14**), 3,5-Dinitro-phenylhydrazin (**13**) und 3,5-Dinitro-phenylazid (**15**) isoliert.



Beschreibung der Versuche

Umsetzung von 3-Nitro-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (4) mit Natriumborhydrid: Zu einer Suspension von 8.0 g **4** in 100 ccm Wasser und 50 ccm Äther tropft man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 5 Min. 4.5 g Natriumborhydrid in 30 ccm Wasser. Die ätherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht zunächst Nitrobenzol (**8**) über (ca. 0.9 g = 22%), das durch das IR-Spektrum und Überführung in *m*-Dinitrobenzol identifiziert wird.

Bei weiterer Destillation scheiden sich im Kühler lange Nadeln ab, die aus Ligroin bei 53° schmelzen und nach Analyse, IR-Spektrum und Misch-Schmp. als 3-Nitro-phenylazid (**2**)⁸⁾ erkannt wurden (0.4 g; 7%).

Aus dem festen Rückstand der Wasserdampfdestillation sublimiert bei 0.05 Torr und 100° *m*-Nitranilin (**1**) (0.5 g; 11%). Der danach verbleibende Rückstand wird mit CH_2Cl_2 über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Man erhält so 3,3'-Dinitro-azobenzol (**6**)⁹⁾ (0.9 g; 19%), identifiziert durch Analyse, IR-Spektrum und Misch-Schmp. (153°).

Erhitzt man den Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Wasser, so kristallisiert aus dem Filtrat wenig (<1%) 3-Nitro-phenylhydrazin (**3**) aus. Schmp. 92°, aus Äthanol (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 93°).

Umsetzung von Diazoniumsalzen (9a – g) mit Natriumborhydrid zu Azoverbindungen (10a – g): 2 · 10⁻² Mol des betreffenden Amins werden in einem Gemisch von 30 ccm Wasser und 6 g konz. Salzsäure mit 1.4 g Natriumnitrit diazotiert. Man gibt 3.4 g Natriumhydrogencarbonat

⁷⁾ Th. Severin und R. Schmitz, Chem. Ber. **95**, 1417 (1962).

⁸⁾ E. Noelting, E. Grandmougin und O. Michel, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3328 (1892).

⁹⁾ M. Meltsner, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2660 (1937).

¹⁰⁾ A. Bischler und S. Brodsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2809 (1889).

in 40 ccm Wasser zu und tropft dann unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 1.9 g NaBH_4 in 30 ccm Wasser innerhalb von 20–30 Min. ein. Man schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Falls der Rückstand nicht kristallisiert (evtl. erst bei Zugabe von Lösungsmittel, vorzugsweise Isopropylalkohol), chromatographiert man mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 .

4.4'-Dibrom-azobenzol (10a): Schmp. 204–205°, aus Benzol, Ausb. 12% (Lit.¹¹); Schmp. 205°).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$ (340.1) Ber. C 42.38 H 2.34 N 8.42 Gef. C 42.56 H 2.42 N 8.05

4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (10b): Schmp. 274°, aus Benzol, Ausb. 7% (Lit.¹²); Schmp. 273°).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (268.4) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.32 H 7.40 N 20.70

4.4'-Dimethoxy-azobenzol (10c): Schmp. 162–163°, aus Methanol, Ausb. 16% (Lit.¹³); Schmp. 164°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (242.0) Ber. C 69.12 H 5.82 N 11.57 Gef. C 68.92 H 5.92 N 11.49

4.4'-Dimethyl-azobenzol (10d): Schmp. 142°, aus Ligroin, Ausb. 5% (Lit.¹¹); Schmp. 145°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (210.3) Ber. C 80.02 H 6.71 N 13.31 Gef. C 80.01 H 6.69 N 13.33

4.4'-Dinitro-azobenzol (10e): Schmp. 216–217°, aus Aceton, Ausb. 7% (Lit.¹⁴); Schmp. 220°).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (272.2) Ber. C 52.99 H 2.95 N 20.57 Gef. C 53.00 H 3.07 N 20.18

2.2'-Dimethyl-azobenzol (10f) wird durch Sublimation bei 70° und 0.1 Torr gereinigt. Schmp. 53°, aus Äthanol, Ausb. 6% (Lit.¹¹); Schmp. 55°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (210.3) Ber. C 80.02 H 6.71 N 13.31 Gef. C 79.55 H 6.68 N 13.23

5.5'-Dinitro-3,3'-dimethoxy-azobenzol (10g): Schmp. 265°, aus Aceton, Ausb. 6%.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (332.3) Ber. C 50.62 H 3.64 N 16.86 Gef. C 50.41 H 3.57 N 16.29

Umsetzung von 3.5-Dinitro-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (11) mit Natriumborhydrid: Man suspendiert 4.0 g **11** in 70 ccm Wasser und 50 ccm Äther und tropft innerhalb von 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 2.5 g NaBH_4 in 40 ccm Wasser zu. Nach Verdünnen mit 250 ccm Wasser extrahiert man dreimal mit je 100 ccm Äther und schüttelt die vereinigten Ätherauszüge dreimal mit je 100 ccm 6 *n* HCl aus. Man neutralisiert die Salzsäurephase mit Hydrogencarbonat, schüttelt mit Methylenchlorid aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der feste Rückstand wird an einer präparativen Schicht von Kieselgel HF_{254} (Merck) mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (10 : 1) in vier Hauptzonen aufgetrennt.

Von der Lösungsmittelfront an gerechnet, erhält man aus der 3. Zone **3.5-Dinitro-anilin (14)**¹⁵. Schmp. und Misch-Schmp. 158°, aus Äthanol/Wasser, Ausb. 7%.

Die 2. Zone enthält **Aceton-3.5-dinitro-phenylhydrazon**. Schmp. 187°, aus Äthanol, Ausb. 17%.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (238.2) Ber. C 45.38 H 4.23 N 23.52 Gef. C 45.10 H 4.22 N 23.20

IR: Banden bei 3350/cm (NH), 1635 (C=N) und 1540 (NO_2).

¹¹) D. Vorländer, Liebigs Ann. Chem. **320**, 130 (1902).

¹²) D. Vorländer und E. Wolferts, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 1238 (1923).

¹³) R. Walter, Ber. deutsch. chem. Ges. **58**, 2306 (1925).

¹⁴) W. Meigen, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 2715 (1900).

¹⁵) J. J. Blanksma und G. Verberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 988 (1934).

Die mit Salzsäure extrahierte Ätherphase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man chromatographiert mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral, Woelm). Eine rasch wandernde Zone ergibt rotbraune Kristalle, die man an einer präparativen Schicht von Kieselgel HF_{254} (Merck) mit Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (10 : 1) in zwei Zonen auftrennt. Die eine enthält *1,3-Dinitro-benzol* (**12**). Schmp. und Misch-Schmp. 90° , aus Äthanol, Ausb. 22%. Die andere enthält *3,5-Dinitro-phenylazid* (**15**). Schmp. 80° , aus Äthanol, Ausb. 5%.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_4$ (209.1) Ber. C 34.46 H 1.41 N 33.49 Gef. C 34.21 H 1.53 N 32.00

IR: Banden bei 2130/cm (N_3) und 1540 (NO_2).

[246/69]