Arylierungsreaktionen mit Aryldiazosulfonen*

Arylation Reactions of Aryldiazosulfones

RICHARD KREHER und REINHARD HALPAAP

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 1325–1330 [1977]; eingegangen am 22. Juli 1977)

Aryldiazosulfones, N₂-Elimination Reactions, Electrophilic Arylation, Aromatic Compounds

The reaction of aryldiazo-4-tolylsulfones with benzene under the influence of aluminium-chloride has been investigated. Elimination of *p*-toluene-sulfinic acid is followed by evolution of nitrogen; substituted biphenyls can be isolated as main products. Aryl- and biphenyl-4-tolyl-sulfoxides are formed by a consecutive process of the sulfinic acid as minor products. The arylation reaction presumably proceeds *via* the intermediate formation of aryl-diazonium ions.

Mechanistische und präparative Zielsetzungen waren bestimmend, das Studium von N₂-Eliminierungsreaktionen unter dem Einfluß von Elektrophilen nicht auf organische Azide^{1–3} zu beschränken, sondern auf Triazene⁴ zu erweitern. Mit der gleichen Absicht wurde das Verhalten der thermisch stabilen Aryldiazosulfone untersucht⁵, die als Vorläufer für Aryldiazonium-Ionen und damit als Arylierungsreagenzien von praktischem Interesse sind.

Die für die geplanten *Arylierungsreaktionen*^{6–9} erforderlichen Aryldiazo-4-tolylsulfone (**1**) mit Donator- oder Acceptor-Substituenten in *p*-Stellung werden vorteilhaft aus den betreffenden Aryldiazonium-Salzen und Natrium-4-toluolsulfonat gewonnen^{10,11}; diese Reaktion ist universell anwendbar und verläuft mit guten Ausbeuten. Unter den spektroskopischen Befunden sind die intensiven IR-Absorptionsbanden im Bereich von 1145 cm⁻¹ und 1165 cm⁻¹ sowie von 1345 cm⁻¹ für die SO₂-Gruppe typisch.

Die thermisch relativ stabilen Aryldiazo-4-tolylsulfone (**1**)¹² werden mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt (vgl. Tab. I). Zur Induzierung der N₂-Entwicklung wird für die Reak-

tanden **1a** und **1b** das Molverhältnis von Lewis-Säure/Substrat = 1,2:1 gewählt; im Fall der Methoxy- und Nitro-Verbindungen **1e** und **1d** muß das Verhältnis auf 2,4:1 erhöht werden, während für die substituierten Amino-Verbindungen **1e** und **1f** ein Molverhältnis von 4:1 vorgegeben wird. Die Umsetzungen werden zwischen 30 und 85 °C durchgeführt und nach Beendigung der Gasentwicklung (*ca.* 15 bis 95 h) abgebrochen.

Nach der sauren Hydrolyse werden die Reaktionsprodukte durch Extraktion und Chromatographie getrennt. Die substituierten Biphenyle (**7**) sind als Hauptprodukte mit Ausbeuten bis zu 40% d. Th. isolierbar, während 4-Methoxybiphenyl (**7c**) nur mit *ca.* 20-proz. Ausbeute erhalten wird. Die *Arylierungsreaktion* läuft auch im Fall der Nitro-Verbindung **1d** ab, während die Dimethylamino-Gruppe dieser elektrophilen Substitutionsreaktion entgegenwirkt. Obwohl die Dissoziation des Diazosulfons **1f** unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids bereits bei 50 °C erfolgt, reagiert das intermediär entstehende Aryldiazonium-Salz **3f** erst bei 85 °C mit Benzol unter Arylierung zum 4-Dimethylaminobiphenyl (**7f**). In einer Konkurrenzreaktion entsteht durch nucleophilen Austausch der Diazonium-Gruppe das 4-Chlor-dimethylaminobenzol (**5f**). Ein ähnliches Verhalten zeigt das Diazosulfon **1e** mit einer Acetamino-Gruppierung; bei 50 °C laufen im gleichen Ausmaß die elektrophile Arylierung des Benzols und die nucleophile Substitution der Diazonium-Gruppe ab.

* 11. Mitt.: N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen (Lewis-Säuren).

10. Mitt.: R. KREHER u. R. HALPAAP, Tetrahedron Lett. **1977**, 3147.

Tab. I. Umsetzung von 25 mmol Aryldiazo-4-tolylsulfon (1, Ar = 4-CH₃-C₆H₄).

(1)	Ar' = 4'-R-C ₆ H ₄	Temp. [°C]	Zeit [h]	N ₂ -Vol. [%]	Ar'-C ₆ H ₅ (7) (% d. Th.)	Ar'-C ₆ H ₄ -SO-Ar (8) (% d. Th.)	C ₆ H ₅ -SO-Ar (9) (% d. Th.)	HO ₂ S-Ar (6) (% d. Th.)
(1a)	H ^a	30	17	100	(7a) 31	(8a) 5	—	73
(1a)	H ^a	30	21	100	(7a) 39	(8a) 8	—	41
(1b)	CH ₃ ^a	45	15	79	(7b) 40	(8b) 12	—	57
(1c)	CH ₃ O ^b	85	24	100	(7c) 21	(8c) —	15	18
(1d)	NO ₂ ^b	60	26	96	(7d) 40	(8d) —	—	17
(1e)		50	95	86	(7e) 36 ^d	(8e) —	37	—
(1f)		50	9	6	(7f) — ^e	(8e) —	59	—
(1f)		85	24	100	(7f) 39 ^d	(8f) —	—	41

^a Mit 30 mmol, ^b mit 60 mmol oder ^c mit 100 mmol Aluminiumchlorid in Benzol. ^d Neben den Biphenylen (7e) und (7f) werden die substituierten Arylhalogenide gebildet: (5e) Ausb. 43 % d. Th. und (5f) Ausb. 21 % d. Th. ^e Die Bildung des Aryldiazonium-Salzes (3f) wird durch Umsetzung mit β -Naphthol im alkalischen Medium nachgewiesen; Ausb. 80 % d. Th.

4-Toluolsulfinsäure (6) fällt als schwefelhaltige Hauptkomponente in Abhängigkeit von der Aufarbeitung mit Ausbeuten bis zu 70 % d. Th. an; daneben werden Biphenyl- und Phenyl-4-tolylsulfoxide (8) und (9) in unterschiedlichem Ausmaß gebildet. Diese Folgeprodukte dürften durch elektrophile Reaktion der komplexierten 4-Toluolsulfinsäure (4) mit den gebildeten Biphenylen (7) oder mit Benzol entstehen. Mit dem reaktiven Grundkörper 7a und dem 4-Methylbiphenyl (7b) läuft diese Umsetzung zu den substituierten Sulfoxiden 8a und 8b bevorzugt ab. Im Fall des 4-Methoxybiphenyls (7c) kommt diese Folgereaktion wegen der Komplexierung der Methoxygruppe mit der Lewis-Säure und der damit verbundenen Desaktivierung offenbar nicht zum Zuge; durch Reaktion der komplexierten 4-Toluolsulfinsäure (4) mit Benzol resultiert das Sulfoxid 9. Ein ähnliches Verhalten wird für die Biphenyle 7d sowie 7e und 7f mit einer Nitro-Gruppe bzw. einer substituierten Amino-Gruppe registriert. Die intermediär gebildete 4-Toluolsulfinsäure (6) reagiert aus dem gleichen Grund praktisch ausschließlich mit Benzol ab. Die Bildung des Sulfoxids 9 auf diesem Weg wurde durch einen Kontrollversuch belegt.

Die substituierten Diarylsulfoxide 8 und 9 sind durch eine intensive IR-Absorptionsbande zwischen 1040 und 1060 cm⁻¹ erkennbar, die für die SO-Gruppe typisch ist. Zur chemischen Charakterisierung werden durch Oxidation mit Wasserstoffper-

oxid die substituierten Diarylsulfone dargestellt, die sich analytisch und massenspektroskopisch einwandfrei identifizieren lassen.

Das Produktspektrum kann in vereinfachter Form durch konkurrierende *Arylierungsreaktionen* (r₁) und *Sulfoxidierungsreaktionen* (r₂) und (r₃) erklärt werden. Im einleitenden Schritt dürften die Aryldiazo-4-tolylsulfone (1) mit Aluminiumchlorid einen aktivierten Molekülkomplex 2 bilden. Heterolyse der polarisierten N,S-Bindung müßte intermediär zu Aryldiazonium-Ionen (3) und zur komplexierten Sulfinsäure 4 führen. Durch S_E-Reaktion (r₁) der Aryldiazonium-Ionen (3) mit Benzol unter N₂-Eliminierung und Arylierung kann die Bildung der substituierten Biphenyle 7 erklärt werden. Der geschwindigkeits-bestimmende Schritt ist nicht die Dissoziation des Diazosulfons 1, sondern die N₂-Eliminierung des Aryldiazonium-Ions 3.

Die komplexierte *p*-Toluolsulfinsäure (4) ist anscheinend zu einer S_E-Reaktion (r₂) mit den reaktiven Biphenylen 7a und 7b oder nach (r₃) mit Benzol zu den Sulfoxiden 8 und 9 befähigt. Das Ausmaß dieser konkurrierenden Umwandlungen wird in erster Linie durch die Reaktivität der aromatischen Kohlenwasserstoffe bestimmt. Diese Folgerung ist durch Kontrollversuche mit *p*-Toluolsulfinsäure (6) unter ähnlichen Bedingungen belegt.

Die Lewis-Säure induziert zum einen die heterolytische Abspaltung der Sulfinsäure und katalysiert zum anderen die N₂-Eliminierung. Die konsekutive

Arylierungsreaktion der entstandenen Aryldiazonium-Ionen (3) hat eine Parallele in der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid¹³; unter optimierten Bedingungen werden dabei nach GOTH¹⁴ Ausbeuten um 60% d. Th. erzielt. Die katalytische Wirkung der Lewis-Säure kann als Indiz für die intermediäre Bildung von Arylkationen angesehen werden¹⁵.

Die thermische Zersetzung von Phenyldiazophenylsulfon in aromatischen Kohlenwasserstoffen [70–140 °C/7 h] dürfte nach kinetischen Studien von OVERBERGER und ROSENTHAL¹⁶ über Radikale verlaufen; dabei entstehen in Benzol hauptsächlich Biphenyl (Ausb. 45–50% d. Th.) und Benzolsulfinsäure (Ausb. 27% d. Th.), während Diphenylsulfon (Ausb. 5% d. Th.) und Azobenzol (Ausb. 2–5% d. Th.) als Nebenprodukte gebildet werden¹⁷.

Die von uns studierten Umwandlungen fügen sich in das Spektrum der *ionischen Arylierungsreaktionen* ein, die zunehmend mechanistisches und präparatives Interesse finden. Umsetzungen von aromatischen Verbindungen mit Aryldiazonium-tetrafluorboraten in Acetonitril oder Dimethylsulfoxid wurden vor allem von NESMEYANOV *et al.*¹⁸, ABRA-MOVITCH *et al.*¹⁹, EUSTATHOPOULOS *et al.*²⁰ sowie von KOBAYASHI *et al.*²¹ untersucht. Ionische Arylierungsreaktionen laufen auch mit Arylazotriphenylmethan und Trifluoressigsäure^{22a} und mit Aryldiazonium-trifluoracetaten^{22b} ab. In neueren Untersuchungen

schlagen KOBAYASHI *et al.* Aryldiazo-4-tolylsulfone in Gegenwart von Trifluoressigsäure^{23a} zur kationischen Arylierung vor. Die Arylierung von aromatischen Verbindungen ist gleichfalls durch Umsetzung mit 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenen und Salzsäure^{24, 25} oder vorteilhafter mit Aluminiumchlorid^{26, 27} möglich.

Die synthetischen Bemühungen konzentrieren sich auf kovalente Azoverbindungen mit einer Austrittsgruppe an der N,N-Doppelbindung als Vorläufer für Aryldiazonium-Ionen. Die *Arylierungsmittel* sollten einerseits lagerfähige Reagenzien sein, die nach elektrophiler Aktivierung mit Lewis-Säuren spezifisch mit benzoiden Verbindungen reagieren. Die Austrittsgruppe dürfte andererseits keine Konkurrenzreaktionen mit den intermediär entstehenden Aryldiazonium-Ionen eingehen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Aryldiazo-4-tolyl-sulfone (1, Ar = 4-CH₃-C₆H₄)

0,15 mol primäres Arylamin werden in 55 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser gelöst oder suspendiert. Zur Diazotierung²⁸ fügt man bei 0 bis 5 °C eine Lösung von 0,15 mol Natriumnitrit in 60 ml Wasser innerhalb 60 bis 120 min zu.

Die filtrierte Aryldiazoniumchlorid-Lösung wird mit ca. 125 ml 2 N Natriumacetat-Lösung gepuffert und bei –5 bis 0 °C mit einer Lösung von 0,15 mol Natrium-4-toluolsulfonat in 300 ml Wasser innerhalb 120 min versetzt^{10, 11}. Nach 12 h filtriert man den ausgefallenen und gealterten Niederschlag ab und

wäscht mit 50 ml 2 N Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ca. 1 l Wasser neutral. Das Rohprodukt wird über Calciumchlorid im Vakuum getrocknet und durch Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol oder Essigsäureäthylester gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 55 und 85% d.Th., wobei aus den alkoholischen Filtraten durch Zugabe von Wasser zusätzlich ca. 10% Aryldiazo-4-tolylsulfon (**1**) isolierbar sind.

Phenyldiazo-4-tolylsulfon

(**1a**, Ar' = C₆H₅), Schmp. 91–92 °C (Zers.) (Lit. 95 °C²⁹, 91–92 °C^{23a}, bzw. 90–91 °C³⁰); Ausb. 81% d. Th. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ = 223 nm (log ϵ = 4,23), 296 (4,07), 424–427 (2,57). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7,53 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): ν = 1341, 1164 u. 1143 cm⁻¹.

4'-Tolyldiazo-4-tolylsulfon

(**1b**, Ar' = 4'-CH₃-C₆H₅), Schmp. 97–98 °C (Zers.), (Lit. 100 °C²⁹ bzw. 96–97 °C³⁰); Ausb. 69% d. Th. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ = 224–226 nm (log ϵ = 4,24), 3,15 (4,07), 423–425 (2,45). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7,55 (s, 3H, CH₃), 7,60 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): ν = 1338, 1162 u. 1144 cm⁻¹.

4'-Methoxyphenyldiazo-4-tolylsulfon

(**1c**, Ar' = 4'-CH₃O-C₆H₄), Schmp. 110–111 °C (Zers.), (Lit. 110–111 °C³⁰ bzw. 94–95 °C³¹); Ausb. 62% d. Th. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ = 224 nm (log ϵ = 4,22), 316 (4,12), 345 (4,06). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6,11 (s, 3H, CH₃O), 7,54 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): ν = 1340, 1161 u. 1145 cm⁻¹.

4'-Nitrophenyldiazo-4-tolylsulfon

(**1d**, Ar' = 4'-O₂N-C₆H₄), Schmp. 130 °C (Zers.), (Lit. 135–136 °C³⁰); Ausb. 56% d. Th. – UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ = 222 nm (log ϵ = 4,16), 285 (4,07). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7,48 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): ν = 1341 u. 1164 cm⁻¹; ν = 1525 u. 1355 (NO₂) cm⁻¹.

4'-(N-Acetyl-methylamino)phenyldiazo-4-tolylsulfon

Die Verbindung **1e** wird mit Dichlormethan extrahiert und aus Cyclohexan/Isopropanol (1:1) umkristallisiert.

(**1e**, Ar' = 4'-CH₃CO-N(CH₃)-C₆H₄), Schmp. 92–93 °C (Zers.); Ausb. 84% d. Th. – UV (Methanol): **1e** ist unter den Meßbedingungen instabil. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6,68 (s, 3H, N-CH₃), 7,52 (s, 3H, CH₃), 8,02 (s, 3H, CO-CH₃). – IR (KBr): ν = 1351, 1343, 1163 u. 1660 (CO) cm⁻¹.

4'-Dimethylamino-phenyldiazo-4-tolylsulfon

Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von 4-Dimethylaminobenzoldiazonium-tetrafluoroborat³² mit Natrium-4-toluolsulfonat in neutraler wäßriger Lösung³⁰; zur Reinigung wird aus Essigsäureäthylester umkristallisiert.

(**1f**, Ar' = 4'-(CH₃)₂N-C₆H₄), Schmp. 139–140 °C (Zers.), (Lit. 130–131 °C³⁰); Ausb. 69% d. Th. –

UV (Methanol): **1f** ist unter den Meßbedingungen instabil. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6,88 (s, 6H, N-CH₃), 7,58 (s, 3H, CH₃). – IR (KBr): ν = 1330 u. 1150 cm⁻¹.

Umsetzungen der Aryldiazo-4-tolylsulfone (**1**) in Benzol mit Aluminiumchlorid (vgl. Tab. I)

4,00 g (30 mmol), 8,00 g (60 mmol) oder 13,30 g (100 mmol) pulverisiertes Aluminiumchlorid werden bei 30 bis 85 °C in 20 ml absol. Benzol suspendiert. Innerhalb von 30 min rührt man eine Lösung oder Suspension von 25 mmol Aryldiazo-4-tolylsulfon (**1**) in 25 ml absol. Benzol ein und verfolgt die Gasentwicklung volumetrisch bis ein Sättigungswert erreicht ist. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird die Reaktionsmischung mit 50 ml 2 N Salzsäure unter Eiskühlung versetzt und die 2-phasige Hydrolyse-Lösung kontinuierlich mit Äther extrahiert.

Zur Gewinnung der sauren Komponente **6** extrahiert man die organische Phase mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung (4-mal 25 ml) und säuert mit 2 N Salzsäure an. Nach der kontinuierlichen Extraktion im Perforator mit Äther wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert; die *p*-Toluolsulfonsäure (**6**) wird durch IR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

Zur Isolierung der neutralen Komponenten **7**, **8** und **9** wäscht man den organischen Extrakt der Hydrolyselösung mit Wasser (5-mal 15 ml) neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft im Vakuum ein. Der kristalline Rückstand wird in Petroläther suspendiert und adsorptiv durch eine Kieselgelsäule filtriert. Die substituierten Biphenyle **7a** bis **7c** sind mit Petroläther und die Verbindungen **7d** bis **7f** mit Petroläther/Äther eluierbar.

Im Fall der Aryldiazo-4-tolylsulfone (**1e**) und (**1f**) werden neben den substituierten Biphenylen **7e** und **7f** die korrespondierenden Arylhalogenide (**5e**) und (**5f**) isoliert. Die Ausbeute wird NMR-spektroskopisch durch Vergleich der Referenzsignale für die Substituenten in 4'-Stellung bestimmt.

Die substituierten Sulfoxide (**8**) und (**9**) lassen sich durch Eluation mit Äther abtrennen und werden durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄/Fa. E. Merck; Laufmittel: Petroläther/Äther) gereinigt.

Zur chemischen Charakterisierung wird 1 mmol Sulfoxid (**8**) bzw. (**9**) mit 400 mg (3 mmol) 30-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung in 10 ml Eisessig ca. 1–2 h auf dem Wasserbad erwärmt. Man fügt 30 bis 60 ml Wasser zu, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mit Wasser nach. Umkristallisieren aus Äthanol oder Isopropanol ergibt die reinen Sulfone, die sich analytisch und spektroskopisch einwandfrei charakterisieren lassen.

Die Untersuchungen wurden durch Sachmittel des Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- ¹ R. KREHER und G. JÄGER, N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen (Lewis-Säuren); 1. Mitt.: Z. Naturforsch. **19b**, 657 [1964] bis 5. Mitt.: Z. Naturforsch. **31b**, 126 [1976].
- ² Reaktionen von organischen Aziden mit Elektrophilen (Lewis-Säuren, Nitrosyl-tetrafluorborat, Triäthylxonium-tetrafluorborat) sind in Vortragsberichten zusammengefaßt:
a R. KREHER und G. JÄGER, Angew. Chem. **77**, 730 [1965]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **4**, 706 [1965];
b R. KREHER, H. HENNIGE und M. SCHMIDT, Angew. Chem. **83**, 915 [1971]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **10**, 841 [1971];
c R. KREHER, Angew. Chem. **85**, 1061 [1973]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 1022 [1973].
- ³ R. KREHER und U. BERGMANN, Z. Naturforsch. **31b**, 222 [1976].
- ⁴ Mit der elektrophilen Aktivierung von Triazenen befassen sich folgende Untersuchungen:
a R. KREHER und K. GOTH, Z. Naturforsch. **31b**, 131 [1976]. – 1-Phenyl-3-alkoxycarbonyl-triazene;
b R. KREHER und K. GOTH, Z. Naturforsch. **31b**, 217 [1976]. – 1-Aryl-3-alkyl-triazene;
c R. KREHER und R. HALPAAP, 10. Mitt.*. – Arylsulfonyltriazene.
- ⁵ R. HALPAAP, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1975.
- ⁶ Arylierungsreaktionen werden in Übersichten behandelt von:
a W. E. BACHMANN und R. A. HOFFMAN, in R. ADAMS: Organic Reactions, Bd. **2**, S. 224ff., Wiley and Sons, Inc., New York 1947;
b J. MATHIEU und A. ALLAIS, Cahiers de Synthèse Organique, Bd. **2**, S. 273 und S. 281ff., Masson et Cie, Paris 1957.
c G. H. WILLIAMS, in D. H. R. BARTON und W. DOERING: Organic Chemistry, Homolytic Aromatic Substitution, Vol. **4**, S. 27–79, Pergamon Press Ltd., Oxford 1960.
d D. H. HEY, in G. H. WILLIAMS: Advances in Free Radical Chemistry, Bd. **2**, S. 47ff., Academic Press, London 1967. – Arylation of Aromatic Compounds;
e R. L. HUANG, S. H. GOH und S. H. ONG, in: The Chemistry of Free Radicals, S. 171, E. Arnold Ltd., London 1974. – Radical Aromatic Substitution.
- ⁷ Intramolekulare Arylierungsreaktionen werden in Zusammenfassungen referiert von:
a P. H. LEAKE, Chem. Rev. **56**, 27 [1956];
b DeLOS F. DeTAR, in R. ADAMS: Organic Reactions, Bd. **9**, S. 409ff., Wiley and Sons, Inc., New York 1957. – The Pschorr Synthesis and Related Diazonium Ring Closure Reactions;
c R. A. ABRAMOVITCH, in G. H. WILLIAMS (Herausg.): Advances in Free Radical Chemistry, Bd. **2**, S. 87ff., Academic Press, London 1967. – Intramolecular Free Radical Aromatic Substitution.
- ⁸ Mit der Arylierung von Heterocyclen befaßt sich folgende Zusammenfassung: G. VERNIN, H. J.-M. DOU und J. METZGER, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 1173.
- ⁹ Um die mechanistische Abgrenzung ionischer und radikalischer Arylierungsreaktionen bemühen sich folgende kritische Übersichten:
a H. ZOLLINGER, Acc. Chem. Res. **6**, 335ff. [1973];
b L. FRIEDMAN und J. F. CHLEBOWSKI, in G. A. OLAH und P. v. R. SCHLEYER: Carbonium-Ions, Vol. **2**, S. 700ff., Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1970.
- ¹⁰ Zusammenfassung über Diazosulfone: R. PÜTTER, in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. **10/3**, S. 578ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- ¹¹ Aryldiazosulfone sind bereits in der älteren Literatur beschrieben:
a A. HANTZSCH und M. SINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 312 [1897];
b W. KÖNIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 1531 [1877].
- ¹² Diazosulfone bilden beim Erhitzen unter N₂-Abspaltung Radikale und finden technische Verwendung als Polymerisationsinitiatoren und als Schäumungsmittel für Kunststoffe; vgl. Lit.-Zitat ¹⁰, S. 584.
- ¹³ R. MÖHLAU und R. BERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1994 [1893]; vgl. Übersicht von BACHMANN und HOFFMAN, Lit.-Zitat ^{6a}, S. 238 und S. 239.
- ¹⁴ K. GOTH, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1973.
- ¹⁵ G. A. OLAH, in G. A. OLAH: Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. **1**, S. 66ff., Interscience Publishers, New York-London 1963.
- ¹⁶ a A. J. ROSENTHAL und C. G. OVERBERGER, J. Am. Chem. Soc. **82**, 108 [1960];
b C. G. OVERBERGER und A. J. ROSENTHAL, J. Am. Chem. Soc. **82**, 117 [1960]; vgl. Lit. 23b.
- ¹⁷ Das chemische Verhalten der Aryldiazo-alkylsulfone wird signifikant durch die Alkylgruppe bestimmt. Phenyl diazomethylsulfon liefert bei der Thermolyse in Benzol über radikalische Zwischenstufen vorwiegend Biphenyl (Ausb. 26–32% d. Th.). Falls die säurekatalysierte Zersetzung nicht durch Zusatz von Calciumoxid inhibiert wird entsteht vermutlich über ionische Zwischenstufen Azobenzol (Ausb. 14% d. Th.). Phenyl diazo-benzylsulfon verhält sich unterschiedlich und bildet bei der Thermolyse in Benzol hauptsächlich Benzaldehydphenylhydrazon.
a J. L. KICE und R. S. GABRIELSEN, J. Org. Chem. **35**, 1004 [1970];
b J. L. KICE und R. S. GABRIELSEN, J. Org. Chem. **35**, 1010 [1970].
- ¹⁸ A. N. NESMEYANOV, L. G. MAKAROVA und T. P. TOLSTAYA, Tetrahedron **1**, 145 [1957].
- ¹⁹ a R. A. ABRAMOVITCH und F. F. GADALLAH, J. Chem. Soc. B, **1968**, 497;
b R. A. ABRAMOVITCH und J. G. SAHA, Can. J. Chem. **43**, 3269 [1965].
- ²⁰ a H. EUSTATHOPOULOS, J. RINAUDO und J. M. BONNIER, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2380;
b H. EUSTATHOPOULOS, J. RINAUDO und J. M. BONNIER, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2911.
- ²¹ a M. KOBAYASHI, H. MINATO, E. YAMADA und N. KOBORI, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 215 [1970];
b K. ISHIDA, N. KOBORI, M. KOBAYASHI und H. MINATO, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 285 [1970];
c N. KAMIGATA, M. KOBAYASHI und H. MINATO, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2047 [1972].
- ²² a N. KAMIGATA, M. KOBAYASHI und H. MINATO, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1231 [1972];
b N. KAMIGATA, R. HISADA, H. MINATO und M. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1016 [1973].
- ²³ a M. KOBAYASHI, H. MINATO und N. KOBORI, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 219 [1970];
b M. KOBAYASHI, H. MINATO, M. KOJIMA und N. KAMIGATA, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2501 [1971].
- ²⁴ J. ELKS und D. H. HEY, J. Chem. Soc. **1943**, 441.
- ²⁵ D. H. HEY und J. M. OSBOND, J. Chem. Soc. **1949**, 3164. – Arylierung mit HX.

- ²⁶ R. A. HENRY und W. M. DEHN, J. Am. Chem. Soc. **65**, 479 [1943].
- ²⁷ R. HALPAAP und H. MORGENSTERN, unveröffentlicht. 1-Aryl-3-N-morpholino-triazene reagieren in Gegenwart der 2-fach molaren Menge Aluminiumchlorid mit Benzol, Toluol oder Xylol bei 20 °C/25 h unter N₂-Abspaltung. Durch Arylierung werden die substituierten Biphenyle in Ausb. zwischen 20–30 % d. Th. gebildet. Im Fall der Methylbiphenyle tritt unter dem Einfluß der Lewis-Säure Isomerisierung ein. Das Isomeren-Verhältnis, das ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der CH₃-Resonanzsignale abgeschätzt werden kann, ist nicht signifikant für das *o*-, *m*-, *p*-Orientierungsverhältnis der S_E-Reaktion. Zum Mechanismus der Isomerisierung von Methylbiphenylen vgl. G. A. OLAH und J. C. LAPIERRE, J. Org. Chem. **31**, 1271 [1966].
- ²⁸ R. PÜTTER, in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. **10/3**, S. 16ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- ²⁹ P. K. DUTT, H. R. WHITEHEAD und A. WORMALL, J. Chem. Soc. **119**, 2088 [1921].
- ³⁰ M. KOJIMA, H. MINATO und M. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2032 [1972].
- ³¹ R. W. BROWN, U.S.-Pat. 2,527,393 (1950); zit. nach C. A. **45**, 383a [1951].
- ³² G. SCHIEMANN und W. WINKELMÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 727 [1933].