

Phosphonyl- und Phosphinyl-triazene [1, 2]

Elektrophile Substitutionsreaktionen mit Benzol

Phosphonyl- and Phosphinyl-triazenes [1, 2]
Electrophilic Substitution Reactions with Benzene

Richard Kreher* und Reinhard Halpaap

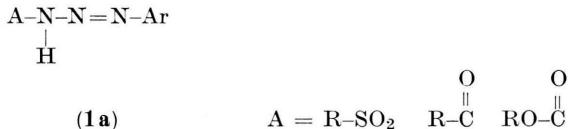
Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

Z. Naturforsch. **37b**, 1178–1183 (1982); eingegangen am 24. Mai 1982

Phosphonyl- and Phosphinyl-triazenes, N₂-Elimination,
Electrophilic Substitution Reactions with Benzene

The reaction of phosphonyltriazenes with benzene in the presence of aluminiumchloride is involved with the elimination of nitrogen and followed by electrophilic substitution of benzene. The arylation reaction obviously proceeds *via* the intermediate formation of arene diazonium ions. Phosphinyltriazenes display the same chemical behaviour.

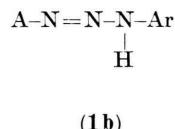
Die Chemie der Triazene (**1**) zeigt interessante Struktur- und Stabilitätsphänomene und stellt aktuelle Selektivitäts- und Reaktivitätsprobleme [3]. Das tautomere und chemische Verhalten dieser Verbindungen mit einer N₃-Kette ist deutlich von den terminalen Acceptor-Substituenten A abhängig. Während die Struktur **1a** ein synthetisches Äquivalent für Aryldiazonium-Ionen darstellt, entspricht die Struktur **1b** einer Azo-Verbindung mit Push-Pull-Substituenten.



Das regiospezifische Verhalten ambifunktioneller Stickstoff-Verbindungen [4–7] gegenüber Elektrophilen [Lewis- und Protonensäuren] lässt sich mit einfachen Vorstellungen erklären. Um die experimentellen Erfahrungen zu überprüfen und zu erweitern, wurden Reaktionen von Diethoxyphosphonyl-phenyltriazenen (**2**) sowie von Diphenylphosphinyl-phenyltriazenen (**3**) mit Aluminiumchlorid und Trifluormethansulfonsäure in Benzol exemplarisch untersucht [2].

Die Darstellung der *Phosphonyltriazene* **2** folgt weitgehend den Angaben von Kabachnik und Gil'yarov [8]: durch Reaktion von Diethylphosphit mit Natrium und Umsetzung mit Phenylazid ist das isolierbare Natriumtriazenid zugänglich; Hydrolyse mit Essigsäure liefert das kristallisierbare NH-Triazenz **2.1** [9].

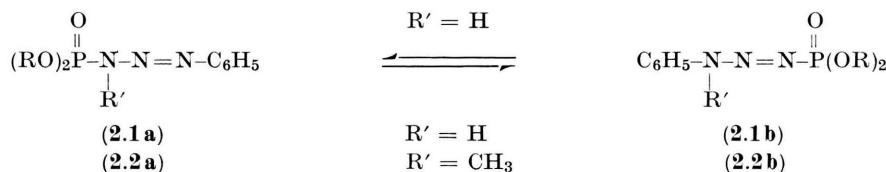
Das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]-Dimethylsulfoxid zeigt bei δ = 11,57 ein breites NH-Dublett mit J(³¹P–¹H) = 26 Hz, während in Deuterochloro-



form die Phosphor-Wasserstoff-Kopplung wegen der Unschärfe des NH-Signals nicht erkennbar ist. Nach diesen Befunden muß bevorzugt die tautomere Form (**2.1a**) mit einer NH-Gruppierung in Nachbarstellung zur elektronenanziehenden PO-Gruppe vorliegen; diese Folgerung wird durch das UV-Spektrum und das Massenspektrum bekräftigt. Die Ähnlichkeit mit dem 3-Diethoxyphosphonyl-3-methyl-1-phenyltriazen (**2.2a**) ist überzeugend.

Zur Darstellung dieses Vertreters wird das Natriumsalz des NH-Triazens **2.1** isoliert und in 0,5 N NaOH mit Dimethylsulfat bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung sind 41% N-Methyl-triazen **2.2a** isolierbar; die Methylierung erfolgt demnach bevorzugt am Phosphor-ständigen N-Atom. Bei der Reaktion des Na-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Richard Kreher, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt
0340–5087/82/0900–1178/\$ 01.00/0



triumtriazenids (**2.1**, R' = Na) mit Trifluormethansulfonsäuremethylester wird dagegen hauptsächlich das Phenyl-ständige N-Atom alkyliert und das isomere 1-Diethoxyphosphoryl-3-methyl-3-phenyltriazen (**2.2b**, Ausb. ca. 50%) erhalten [10].

Die Strukturzuordnungen basieren auf analytischen und spektroskopischen Befunden [9a, 11] und werden durch chemische Umwandlungen bestätigt. Während in den ¹H-NMR-Spektren die Phosphorständige Methylgruppe des Isomeren **2.2a** ein 3H-Dublett ($\delta = 3,30$), mit $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 7$ Hz ergibt, ist das korrespondierende Resonanzsignal ($\delta = 3,55$) für die Aryl-ständige Methylgruppe des Isomeren **2.2b** nur mit einer Kopplungskonstanten $^5J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 1$ Hz aufgespalten. Das Massenspektrum von **2.2a** zeigt erwartungsgemäß das Fragment-Ion ($m/e = 105$) der Phenylazo-Gruppe, während im Fall von **2.2b** das Fragment-Ion ($m/e = 106$) der N-Methylanilino-Gruppe zu erkennen ist. Aufgrund der UV-Spektren der isomeren N-Methyltriazen **2.2a** und **2.2b** hat das NH-Triazene die Struktur **2.1a** mit einer Phosphorsäureamid-Gruppierung; für die Einstellung eines tautomeren Gleichgewichts in Methanol gibt es keine Anhaltspunkte.

3-Diphenylphosphinyl-1-phenyltriazene (**3**) zeigen nach orientierenden Untersuchungen ähnliche Eigenschaften. Die Darstellung des NH-Triazens **3.1** erfolgt durch Umsetzung von Diethylphosphit mit Phenylmagnesiumbromid [12] und nachfolgende Reaktion mit Phenylazid sowie Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure. Zur Methylierung wird das NH-Triazene in etherischer Lösung mit metallischem Natrium in das Natriumtriazenid (**3.1**, R' = Na) überführt und mit Trifluormethansulfonsäureme-

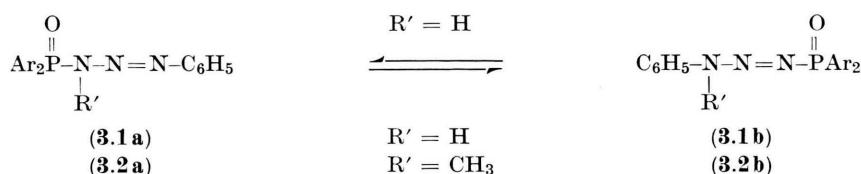
thylester umgesetzt. 3-Diphenylphosphinyl-3-methyl-1-phenyltriazen (**3.2a**, Ausb. 21%) kann extraktiv abgetrennt werden; das isomere 1-Diphenylphosphinyl-3-methyl-3-phenyltriazen (**3.2b**, Ausb. 34%) ist gleichfalls isolierbar [10]. Die N-Methylierung des Phosphinyltriazens **3.1** verläuft demnach weniger regioselektiv als im Fall des Phosphonyltriazens **2.1**.

Die ¹H-NMR- und UV-Spektren der Phosphinyltriazen **3** stimmen mit denen der Phosphonyltriazen **2** weitgehend überein. In dem N-Methyl-triazen **3.2a** erstreckt sich die Phosphor-Wasserstoff-Kopplung über drei Bindungen; das 3H-Resonanzsignal bei $\delta = 3,35$ ist deshalb zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $J = 6,5$ Hz aufgespalten. Bei dem isomeren Vertreter **3.2b** ist die Kopplung über fünf Bindungen nicht mehr aufgelöst.

NH-Triazene **1** mit Acceptor-Gruppen (A = Sulfonyl, Acyl sowie Phosphonyl und Phosphinyl) bevorzugen offensichtlich die „Säureamid-Struktur“ **1a**, die anscheinend energetisch günstiger ist. Im Fall der tautomeren Form **1b** liefert die Push-Pull-Wechselwirkung der terminalen Substituenten über die NN-Doppelbindung offenbar einen geringeren Stabilisierungsbeitrag.

Die *NH*- und *N-Methyl-phosphonyltriazen* (**2.1**) und (**2.2**) reagieren mit Aluminiumchlorid in Benzol unter N₂-Eliminierung. Durch Komplexbildung dieser ambifunktionellen Verbindungen mit der Lewis-Säure werden strukturabhängige Folgereaktionen ausgelöst [7].

Das N-Methyl-triazen **2.2a** mit einer Phosphorsäureamid-Gruppierung bildet unter dem Einfluß der Lewis-Säure intermediär Phenyldiazonium-



Ionen (**4**), die nach bekanntem Muster [4, 13] mit Benzol unter N₂-Abspaltung Biphenyl (**7**) liefern. Im einleitenden Schritt muß dabei N-Methyl-diethoxyphosphorsäureamid (**6**) gebildet werden, das unter den angewandten Bedingungen nicht isolierbar ist.

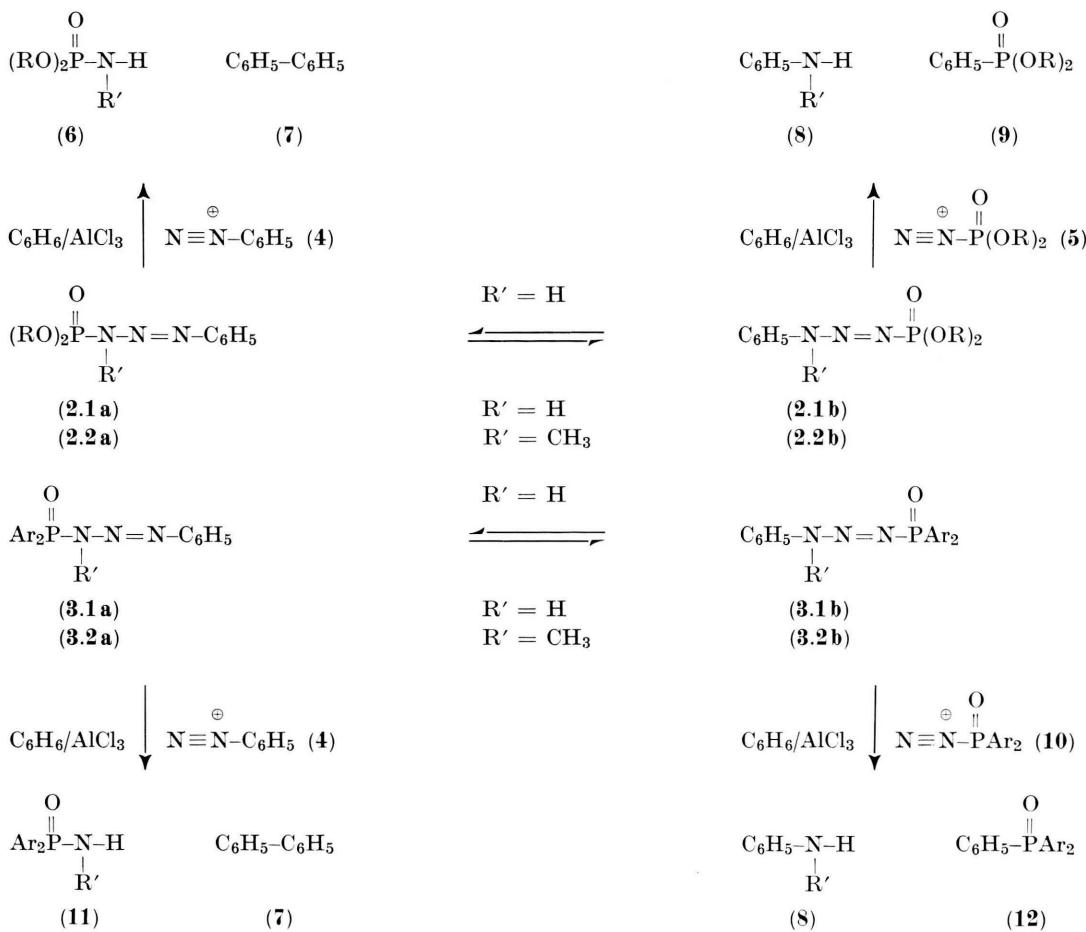
Das isomere N-Methyl-triazen **2.2 b** liefert mit Aluminiumchlorid im produkt-bestimmenden Schritt N-Methylanilin (**8**). Als reaktives Begleitprodukt ist ein Diethoxyphosphonyl-diazonium-Ion (**5**) zu erwarten, das mit Benzol offensichtlich Ethylbenzol bildet; dabei kann zunächst durch S_E-Reaktion mit Benzol der Benzolphosphonsäurediethylester (**9**) entstehen, der als Alkylierungsmittel fungiert [14]. Bei der Induzierung der N₂-Eliminierung mit Trifluormethansulfonsäure ist diese Verbindung mit 42-proz. Ausbeute isolierbar.

Das NH-Phosphonyltriazen **2.1** reagiert mit Aluminiumchlorid in der gleichen Weise wie das N-Methyl-triazen **2.2 a** mit einer fixierten Phosphorsäure-

amid-Gruppierung. Der Reaktionsverlauf wird demnach durch die stabilere tautomere Form **2.1 a** bestimmt, die nach den spektroskopischen Befunden ausschließlich vorliegt. Die intermediär gebildeten Phenydiazonium-Ionen (**4**) reagieren mit Benzol zu Biphenyl (**7**) ab. In dieser Hinsicht bestehen markante Unterschiede zu den Sulfonyltriazenen [4].

Bei den Umsetzungen des NH- und *N*-Methyl-phosphinyltriazens **3.1** und **3.2 a** mit Aluminiumchlorid in Benzol entsteht durch elektrophile Substitution gleichfalls Biphenyl (**7**, Ausb. 68–78%), während vermutlich durch Hydrolyse von Diphenylphosphinsäureamid (**11**) Diphenylphosphinsäure gebildet wird (Ausb. 85–90%).

Phosphonyl- und Phosphinyl-aryltriazen **2 a** und **3 a** sind demnach ein Syntheseäquivalent für Aryldiazonium-Ionen. Triazene wurden bisher nur vereinzelt für Arylierungsreaktionen verwendet [15].



Das N-Methyl-phosphinyltriazen (**3.2b**) spaltet unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid N-Methylanilin (**8**) ab und bildet über die Phosphinyl-diazonium-Ionen **10** durch S_E-Reaktion mit Benzol Triphenylphosphinoxid (**12**) und durch Hydrolyse Diphenylphosphinsäure. Bei der Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure wird dieser Reaktionsweg bevorzugt. Nach der Produktanalyse tritt gleichfalls eine Molekülpaltung (ca. 15%) in Richtung des Diphenylphosphinyl-Anions und des N-Methylanilino-N-diazonium-Ions ein. Einen unabhängigen Zugang zu den kationischen Zwischenstufen bietet die heterocyclische Spaltung des 1,4-Dimethyl-1,4-diphenyl-tetrazens mit Protonensäuren [4, 11].

Nach den vorliegenden Resultaten zeigen die *NH*-Phosphinyl- und Phosphinyltriazene gegenüber elektrophilen Alkylierungsmitteln eine unterschiedliche Regioselektivität, während mit Lewis-Säuren eine regiospezifische Heterolyse unter Bildung von Aryldiazonium-Ionen eintritt. Die Reaktionsrichtung wird offensichtlich durch das tautomere NH-Triazen bestimmt, das nach unseren spektroskopischen Befunden [11] die stabilere Form ist [9a]. Die Reaktionen der *N*-Methyl-phosphinyl- und -phosphinyltriazene sind von deren Struktur abhängig und verlaufen über kationische Zwischenstufen, deren Nachweis durch S_E-Reaktionen gelingt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden bis 230 °C mit einem Büchi-Gerät (SMP-20) und oberhalb 230 °C mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Metallblock) bestimmt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR-Spektren (KBr-Preßling oder Film): Perkin-Elmer-Spektrometer 125. – UV-Spektren: Beckmann-Spektrometer DK-2 A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A 60 A und XL100. – Massenspektren: CH-4-Spektrometer (Atlas, MAT) und 311 A-Spektrometer (Varian, MAT).

Für die analytische DC wurden DC-Fertigplatten (Kieselgel, Merck AG) eingesetzt.

3-Diethoxyphosphonyl-1-phenyltriazenen (**2.1a**)

Schmp. 83–85 °C (Lit. [8] 83,5–85 °C), Ausb. 53%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9,83–8,66 (b, 1H, NH). – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 216 (4,06), 221 (4,13), 227 (4,06), 273 nm (4,13). – MS (70 eV): m/e = 257 (5%, M⁺), 229 (2%, M⁺–N₂), 105 (60%, C₆H₅N₂⁺), 77 (100%, C₆H₅⁺). – IR (KBr-Preßling): ν = 3100 (NH) cm^{−1}.

3-Diethoxyphosphonyl-3-methyl-1-phenyltriazen (**2.2a**)

Schmp. ca. 20 °C. Ausb. 41%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3,30 (d, J(³¹P–¹H) = 7 Hz; 3H, N–CH₃). – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 215 (4,04), 220 (4,10), 226 (4,04), 273 nm (4,16). – MS (70 eV): m/e = 271 (7%, M⁺), 105 (54%, C₆H₅N₂⁺), 77 (100%, C₆H₅⁺).

1-Diethoxyphosphonyl-3-methyl-3-phenyltriazen (**2.2b**)

Ausb. 41%. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3,55 (d, J(³¹P–¹H) = 1 Hz; 3H, N–CH₃). – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 221 (3,96), 288 nm (4,13). – MS (FD): m/e = 272 (4%, M⁺ + 1), 243 (100%, M⁺–N₂), 106 (12%, C₆H₅NCH₃⁺).

Umsetzungen der Diethoxyphosphonyltriazene (**2**) in Benzol

3-Diethoxyphosphonyl-1-phenyltriazen (**2.1a**)

3,86 g (15,0 mmol) **2.1a** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 4,0 g (30 mmol) Aluminiumchlorid umgesetzt. Die Gasentwicklung tritt sofort ein und erreicht nach 30 h einen Sättigungswert (97%, N₂). Der Rückstand der organischen Phase wird adsorptiv filtriert (Kieselgel, Laufmittel: Hexan); Ausb. 900 mg (39%) Biphenyl (**7**) mit Schmp. 64–66 °C, das durch IR- und DC-Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert wird. In der sauren wäßrigen Phase ist kein Anilin nachweisbar.

3-Diethoxyphosphonyl-3-methyl-1-phenyltriazen (**2.2a**)

4,07 g (15,0 mmol) **2.2a** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 4,0 g (30 mmol) Aluminiumchlorid umgesetzt; die Gasentwicklung (98%, N₂) ist nach 30 h beendet. Der Rückstand der organischen Phase (1,84 g Rohprodukt) wird durch adsorptive Filtration gereinigt (Kieselgel, Laufmittel: Hexan); Ausb. 900 mg (39%) Biphenyl (**7**) als farblose Kristalle mit Schmp. 63–65 °C.

1-Diethoxyphosphonyl-3-methyl-3-phenyltriazen (**2.2b**)

4,07 g (15,0 mmol) **2.2b** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 4,0 g (30 mmol) Aluminiumchlorid 24 h umgesetzt; die Gasentwicklung erreicht bereits nach 16 h einen Endwert von 40%. 1,01 g (63%) Ethylbenzol sind aus der organischen Phase durch adsorptive Filtration isolierbar. 1,40 g (87%) N-Methylanilin (**8**) werden aus der sauren wäßrigen Phase nach alkalischer Wasserdampfdestillation und Extraktion erhalten und durch IR- und DC-Vergleich identifiziert.

2,71 g (10,0 mmol) **2.2b** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 2,2 ml (25 mmol) Trifluormethansulfonsäure 1,5 h umgesetzt. Die Gasentwicklung erfolgt spontan und erreicht bereits nach

15 min einen Endwert (94%, N₂). 890 mg (42%) Benzolphosphonsäurediethylester (**9**) sind aus der organischen Phase durch Säulenchromatographie isolierbar (Lit. [16] Sdp. 117–118 °C/1,5 Torr). 1,0 g (93%) N-Methylanilin (**8**) werden aus der sauren wäßrigen Phase nach alkalischer Wasserdampfdestillation und Extraktion erhalten und durch IR- und DC-Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

3-Diphenylphosphinyl-1-phenyltriazen (3.1a)

Schmp. 147–148 °C (Zers.), Ausb. 51%. – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 8,10–7,13 (m; Aromaten-H, NH). – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 223 (4,44), 227 (sh, 4,40), 268 (sh, 4,16), 274 (4,20), 279 nm sh, 4,18). – MS (EI, 70 eV): m/e = 293 (3%, M⁺–N₂), 201 (40%, (C₆H₅)₂PO⁺), 77 (100%, C₆H₅⁺), 47 (48%, PO⁺). – IR (KBr): ν = 3090 (NH), 1205 (PO).

3-Diphenylphosphinyl-3-methyl-1-phenyltriazen (3.2a)

Schmp. 80–82 °C, Ausb. 21%. – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 8,08–7,13 (m, 15H, Aromaten-H), 3,35 (d, J(³¹P–¹H) = 6,5 Hz, 3H, N–CH₃). – UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 222 (4,44), 227 (sh, 4,40), 268 (sh, 4,14), 274 (4,18), 280 nm (sh, 4,16). – MS (70 eV): m/e = 335 (4%, M⁺), 307 (2%, M⁺–N₂), 201 (38%, (C₆H₅)₂PO⁺), 105 (98%, C₆H₅N₂⁺), 77 (100%, C₆H₅⁺), 47 (11%, PO⁺). – IR (KBr): ν = 3070 (NH), 1215 (PO).

1-Diphenylphosphinyl-3-methyl-3-phenyltriazen · H₂O (3.2b)

Schmp. 108–109 °C (Zers.), Ausb. 34%. – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 8,03–7,00 (m, 15H, Aromaten-H), 3,60 (s, 3H, NCH₃), 2,92 (s, H₂O). – UV (Methanol): λ_{max} = (log ε) = 221 (4,38), 267 (sh, 3,95), 274 (sh, 4,06), 300 nm (4,24). – MS (EI, 70 eV): m/e = 307 (6%, M⁺–N₂), 201 (16%, (C₆H₅)₂PO⁺), 106 (97%, C₆H₅–NCH₃⁺), 77 (100%, C₆H₅⁺). – IR (KBr): ν = 3525 (OH), 3465 (OH), 3090 (NH), 1180 (PO).

Umsetzungen der Diphenylphosphinyltriazene (3) in Benzol

3-Diphenylphosphinyl-1-phenyltriazen (3.1a)

4,82 g (15,0 mmol) **3.1a** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 4,0 g (30 mmol) Aluminiumchlorid umgesetzt. Die Gasentwicklung tritt sofort ein und erreicht nach 30 h einen Sättigungswert (82%, N₂). 2,94 g (90%) Diphenylphosphinsäure

sind nach der Hydrolyse durch Filtration isolierbar. Umkristallisieren aus Chloroform liefert eine analytische Probe mit Schmp. 188–189 °C (Lit. [12b] 194–195 °C). – MS (70 eV/360 °C): m/e = 219 (21%), 218 (64%, M⁺), 217 (100%). 1,57 g (68%) Biphenyl (**7**) werden aus der organischen Phase isoliert und adsorptiv filtriert (Kieselgel, Laufmittel: Hexan); Ausb. 960 mg (42%) Biphenyl (**7**) mit Schmp. 67 bis 69 °C, das durch IR- und DC-Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert wird.

3-Diphenylphosphinyl-3-methyl-1-phenyltriazen (3.2a)

1,01 g (3,0 mmol) **3.2a** werden in 20 ml absol. Benzol bei 0 °C mit 0,8 g (6 mmol) Aluminiumchlorid umgesetzt. Die sofort eintretende Gasentwicklung erreicht nach 30 h einen Sättigungswert (98%, N₂). 360 mg (78%) Biphenyl (**7**) werden aus der organischen Phase erhalten und durch adsorptive Filtration gereinigt (Kieselgel, Laufmittel: Hexan); Ausb. 240 mg (52%) kristallines Biphenyl (**7**) mit Schmp. 68–69 °C. 560 mg (86%) Diphenylphosphinsäure werden aus dem NaOH-Extrakt durch Ansäuern isoliert und durch IR-Vergleich mit einer analytischen Probe identifiziert [12b].

1-Diphenylphosphinyl-3-methyl-phenyltriazen (3.2b)

3,53 g (10,0 mmol) **3.2b** werden in 50 ml absol. Benzol bei 20 °C mit 4,0 g (30 mmol) Aluminiumchlorid 3 h umgesetzt; die Gasentwicklung erreicht nach 2 h einen Sättigungswert (91%, N₂). 370 mg (35%) N-Methylanilin (**8**) sind aus der sauren wäßrigen Phase nach alkalischer Wasserdampfdestillation und Extraktion isolierbar. 130 mg (6%) Diphenylphosphinsäure mit Schmp. 180–185 °C (Lit. [12b] 194–195 °C) werden aus dem NaOH-Extrakt der organischen Phase durch Ansäuern erhalten und durch IR-Vergleich mit authentischer Substanz identifiziert. 1,74 g kristallines Rohprodukt werden aus der organischen Phase isoliert und durch Säulenchromatographie (Kieselgel) getrennt; Ausb. 500 mg (16%) (4-Methylaminophenyl)diphenylphosphinoxid mit Schmp. 136–137 °C (Lit. [17] 148 °C). – 3% Diphenylphosphinsäure-N-methylanilid und 22% Triphenylphosphinoxid (**12**).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

[1] N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen; 16. Mitteilung; 15. Mitteilung [2].

[2] R. Kreher und U. Bergmann, Z. Naturforsch. **37b**, 881 (1982).

[3a] I. G. Laing, in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (Hrsg.: S. Coffey), 2. Aufl., Bd. III C, Aromatic Compounds, S. 88ff., Elsevier Scientific

Publishing Company, Amsterdam – London – New York 1973.

[3b] The Chemistry of Functional Groups (Hrsg.: S. Patai), The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Bd. 1, S. 33, 158, 175, 207ff., Wiley, London – New York – Sydney, Toronto 1975.

- [4] R. Kreher und R. Halpaap, Tetrahedron Lett. **1977**, 3147.
- [5a] R. Kreher und K. Goth, Z. Naturforsch. **31 b**, 131 (1976).
- [5b] R. Kreher und K. Goth, Z. Naturforsch. **31 b**, 217 (1976).
- [6] R. Kreher, Angew. Chem. **85**, 1061 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 1022 (1973).
- [7] R. Kreher und G. Jäger, Z. Naturforsch. **31 b**, 126 (1976).
- [8] M. I. Kabachnik und V. A. Gilyarov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **114**, 781 (1957); Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR Chemistry Section (Engl.) **114**, 561 (1957); vgl. C. A. **52**, 2742a (1958) und **52**, 243b (1958).
- [9a] R. D. Gareev, Zh. Obshch. Khim. (Russ.) **46**, 2662 (1976); J. Gen. Chem. USSR (Engl.) **46**, 2543 (1976); vgl. C. A. **86**, 140135y (1977). Die Schlußfolgerungen zur Struktur der Triazene dürften nach den vorliegenden UV-spektroskopischen Befunden und massenspektrometrischen Daten nicht zutreffen [11].
- [9b] R. D. Gareev, Zh. Obshch. Khim. (Russ.) **45**, 2557 (1975); J. Gen. Chem. USSR (Engl.) **45**, 2511 (1975). – Vgl. C. A. **84**, 44257c (1976).
- [10] 1,3-Diaryltriazene bilden bei der Alkylierung mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten isolierbare Triazeniunsalze; vgl. H. Hansen, S. Hünig und K. Kishi, Chem. Ber. **112**, 445 (1979) und H. Berneth, H. Hansen und S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 285.
- [11] R. Halpaap, Dissertation, TH Darmstadt 1980.
- [12a] Vgl. B. B. Hunt und B. C. Saunders, J. Chem. Soc. **1957**, 2413.
- [12b] G. M. Kosolapoff und R. F. Struck, J. Chem. Soc. **1959**, 3950.
- [13] R. Kreher und R. Halpaap, Z. Naturforsch. **32 b**, 1325 (1977); vgl. Anmerkungen [13, 14].
- [14] R. Kreher und G. Jäger, Z. Naturforsch. **20 b**, 276 (1965).
- [15] Über die Bildung von Biarylen aus 1-Aryl-3,3-dimethyltriazenen und Aromaten unter sauren Bedingungen berichten: J. Elks und D. H. Hey, J. Chem. Soc. **1948**, 441.
- [16] G. M. Kosolapoff und W. F. Huber, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2020 (1947).
- [17] G. P. Schiemenz und M. Finzenhagen, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2126.