

WALTER RIED und MANFRED SCHÖN<sup>1)</sup>

## Azide als Dehydrobenzol-Fänger

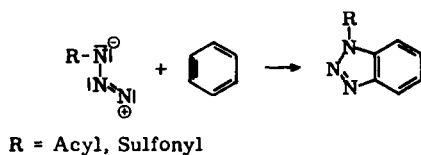
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 23. März 1965)

*p*-Nitro-phenylazid, Acylazide und Sulfonylazide setzen sich in Methylenchlorid mit Benzoldiazonium-*o*-carboxylat in guten Ausbeuten zu Benztriazol-Abkömmlingen um.

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition an Dehydrobenzol eignen sich Azide, wie von *Huisgen*<sup>2)</sup>, *Wittig*<sup>3)</sup> und *Reynolds*<sup>4)</sup> gezeigt wurde. Nachdem durch Abwandlung des Verfahrens von *Stiles*<sup>5)</sup> durch *Friedman*<sup>6)</sup> das Benzoldiazonium-*o*-carboxylat und damit das Dehydrobenzol leicht zugänglich ist, haben wir vor allem Acylazide und Sulfonylazide für die Cycloaddition verwendet. Während die Acylazide hauptsächlich durch Diazotieren der Säurehydrazide hergestellt werden<sup>7)</sup>, eignet sich für die Darstellung der Sulfonsäureazide besonders die Umsetzung der Säurechloride mit Natriumazid<sup>8)</sup>.

Infolge thermischer Instabilität sind nicht alle Säureazide dieser Reaktion zugänglich; zur Zersetzung des Benzoldiazonium-*o*-carboxylats ist nämlich eine Temperatur von ca. 40° während eines längeren Zeitraums erforderlich. Als Reaktionsmedium für die Cycloaddition, gemäß folgendem Schema, kann siedendes Methylenchlorid dienen:



Reine Acylazide erbrachten Ausbeuten von ca. 60%. Das bei der Umsetzung von Benzazid entstehende, bereits bekannte 1-Benzoyl-benztriazol<sup>9)</sup> konnte die Konstitution der Benztriazolylketone sicherstellen.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *M. Schön*, Univ. Frankfurt a. M. 1965.

<sup>2)</sup> *R. Huisgen* und *R. Knorr*, *Naturwissenschaften* **48**, 716 (1961).

<sup>3)</sup> *G. Wittig* und *R. W. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **73**, 435 (1961).

<sup>4)</sup> *G. A. Reynolds*, *J. org. Chemistry* **29**, 3733 (1964).

<sup>5)</sup> *M. Stiles*, *R. G. Miller* und *U. Burckhardt*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1792 (1963).

<sup>6)</sup> Privatmitteil. von *L. Friedman*, vgl. *L. Friedman* und *F. M. Logullo*, *Angew. Chem.* **77**, 217 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 239 (1965).

<sup>7)</sup> *Th. Curtius*, *A. Strewé* und *R. Radenhausen*, *J. prakt. Chem.* **52**, 227 (1895).

<sup>8)</sup> *Th. Curtius*, *J. Rissom*, *G. Kraemer* und *K. Vorbach*, *J. prakt. Chem.* **125**, 303 (1930).

<sup>9)</sup> *G. Charrier* und *A. Beretta*, *Gazz. chim. ital.* **51** II, 268 (1921).

Substituenten im Benzolkern scheinen die Reaktionsfähigkeit der Azidgruppe nicht wesentlich zu beeinflussen, denn wir erhielten beispielsweise mit *p*-Nitro-benzazid Ausbeuten, die nur wenig geringer waren als bei der Reaktion von *p*-Chlor-benzazid.

*Huisgen* und *Knorr*<sup>2)</sup> hatten mit *p*-Nitro-phenylazid in tert.-Butylalkohol keine Umsetzung mit dem Benzoldiazonium-*o*-carboxylat beobachtet. Sie machen dafür den elektronenanziehenden Einfluß der Nitrogruppe in *p*-Stellung verantwortlich. Wir glauben, daß vor allem das Lösungsmittel entscheidend für das Gelingen der Reaktion ist, denn in Methylenchlorid erhielten wir das erwartete, bereits beschriebene<sup>10)</sup> 1-[*p*-Nitro-phenyl]-benztriazol in befriedigender Ausbeute.

In ähnlicher Weise beeinflußt das Lösungsmittel auch die Reaktion der Sulfonylazide. Im Gegensatz zu *Huisgen* und *Knorr* konnten wir aus den im Vergleich zu den Acylaziden thermisch wesentlich beständigeren Sulfonsäureaziden mit Dehydrobenzol in ca. 70-proz. Ausbeute die entsprechenden Sulfonyl-benztriazole erhalten. Auch hier wird die Konstitution durch Vergleich mit den bereits beschriebenen Sulfonyl-benztriazolen<sup>11)</sup> erhärtet.

Umgesetzt wurden die in der Tabelle aufgeführten Azide:

Umsetzung von Aziden mit Benzoldiazonium-*o*-carboxylat

Azid	Benztriazol	%Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	Cl	N	S
<i>Säureazide</i>								
Benzazid	1-Benzoyl-benztriazol	63 112°	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O (223.2)	Ber. 69.94 Gef. 70.00	4.06 4.29	—	18.83 19.29	—
<i>p</i> -Methoxy-benzazid	1-[ <i>p</i> -Methoxy-benzoyl]-benztriazol	60 104°	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (253.2)	Ber. 66.39 Gef. 66.31	4.38 4.31	—	16.59 16.79	—
<i>p</i> -Chlor-benzazid	1-[ <i>p</i> -Chlor-benzoyl]-benztriazol	61 138°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O (257.7)	Ber. 60.58 Gef. 60.80	3.14 3.26	13.76 13.43	16.31 16.05	—
<i>p</i> -Nitro-benzazid	1-[ <i>p</i> -Nitro-benzoyl]-benztriazol	54 198°	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (268.2)	Ber. 58.21 Gef. 58.37	3.01 2.99	—	20.89 21.15	—
<i>p</i> -Nitro-phenylazid	1-[ <i>p</i> -Nitro-phenyl]-benztriazol	62 241°	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (240.2)	Ber. 60.00 Gef. 59.98	3.36 3.38	—	23.33 23.06	—
<i>Sulfonsäureazide</i>								
Benzolsulfonsäureazid	1-Benzolsulfonyl-benztriazol	52 124°	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (259.2)	Ber. 55.59 Gef. 55.54	3.51 3.56	—	16.21 16.04	12.35 12.03
<i>p</i> -Toluolsulfonsäureazid	1-[ <i>p</i> -Toluolsulfonyl]-benztriazol	73 135°	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (273.3)	Ber. 57.13 Gef. 57.19	4.07 4.19	—	15.38 15.11	11.71 11.70
<i>p</i> -Chlor-benzol-sulfonsäureazid	1-[ <i>p</i> -Chlor-benzol-sulfonyl]-benztriazol	78 160—161°	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (293.7)	Ber. 49.07 Gef. 49.59	2.75 2.79	12.07 12.19	14.31 14.21	10.90 10.99
3,4-Dichlor-benzol-sulfonsäureazid	1-[3,4-Dichlor-benzol-sulfonyl]-benztriazol	69 144—146°	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (328.1)	Ber. 43.92 Gef. 43.99	2.15 2.19	21.61 22.09	12.81 13.19	9.76 9.61

Den *Farbwerken Hoechst AG* danken wir für die Bereitstellung wertvoller Chemikalien, Herrn Professor Dr. L. Friedman für anregenden Gedankenaustausch. M. Sch. dankt dem *Cusanuswerk* und der *Stiftung Volkswagenwerk* für ein Stipendium.

<sup>10)</sup> R. Passerini und C. Zauli, Gazz. chim. ital. **88**, 977 (1958); R. Nietzki und O. Baur, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2977 (1895).

<sup>11)</sup> E. Riesz, R. Pollak und R. Zifferer, Mh. Chem. **58**, 168 (1931), C. A. **55**, 891 a (1961).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Benzoldiazonium-o-carboxylat*: Nach L. Friedman<sup>6)</sup> werden 2.74 g *Anthranilsäure* und 30 mg *Trichloressigsäure* in 30 ccm THF gelöst und unter Rühren und Außenkühlung (ca. 25 g Eis) portionsweise mit 5 ccm *Isoamylnitrit* versetzt. Nach etwa 1 1/4 Stdn. hat sich die anfangs dunkelrote Lösung durch das ausgefallene Carboxylat hellgelb gefärbt. Man saugt ab, wäscht 2mal mit kaltem THF nach und saugt zur Trocknung 5 Min. Luft durch das Filter. Ausb. an blaßgelbem *Benzoldiazonium-o-carboxylat* 90–95%.

Zur Handhabung des Präparats muß gesagt werden, daß es besonders in trockenem Zustand hochbrisant ist und nie mit einem Metallspatel in Berührung kommen darf. Lösungsmittel-feucht ist es nicht explosiv und kann gefahrlos gehandhabt werden. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich langsam zu dunklen Schmieren, die nicht mehr wasserlöslich sind; im Tiefkühlschrank kann es einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden.

Bei den Versuchen wurde mit einem 15-proz. Überschuß an *Benzoldiazonium-o-carboxylat* gearbeitet, die Ausbeuten beziehen sich auf die Menge des eingesetzten Azids.

*Allgemeine Darstellungsvorschrift für Benzotriazole*: 15.3 mMol *Azid* in 50 ccm *Methylenchlorid* werden mit 2.6 g *Benzoldiazonium-o-carboxylat* versetzt. Die Suspension wird unter Rühren auf 40° erwärmt (Sdp. des *Methylenchlorids*) und bei dieser Temperatur so lange weitergerührt, bis eine dunkle Lösung entstanden ist (ca. 1 1/2 Stdn.). Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand unter Zusatz von Aktivkohle mehrmals aus *Methanol* umkristallisiert.

[143/65]