

WALTER RIED und MANFRED SCHÖN¹⁾

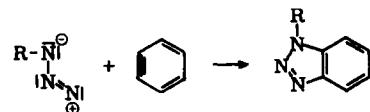
Azide als Dehydrobenzol-Fänger

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*²⁾, *Wittig*³⁾ und *Reynolds*⁴⁾ gezeigt wurde. Nachdem durch Abwandlung des Verfahrens von *Stiles*⁵⁾ durch *Friedman*⁶⁾ 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 werden⁷⁾, eignet sich für die Darstellung der Sulfonsäureazide besonders die Umsetzung der Säurechloride mit *N*-Triumazid⁸⁾.

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:



R = Acyl, Sulfonyl

Reine Acylazide erbrachten Ausbeuten von ca. 60%. Das bei der Umsetzung von Benzazid entstehende, bereits bekannte 1-Benzoyl-benztriazol⁹⁾ konnte die Konstitution der Benztriazolylketone sicherstellen.

1) Teil der Dissertation. *M. Schön*, Univ. Frankfurt a. M. 1965.

2) *R. Huisgen* und *R. Knorr*, Naturwissenschaften **48**, 716 (1961).

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

4) *G. A. Reynolds*, J. org. Chemistry **29**, 3733 (1964).

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

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

7) *Th. Curtius*, *A. Strewe* und *R. Radenhausen*, J. prakt. Chem. **52**, 227 (1895).

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

9) *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*²⁾ 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 Methylenechlorid erhielten wir das erwartete, bereits beschriebene¹⁰⁾ 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 Sulfonylbenztriazolen¹¹⁾ 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 ₁₃ H ₉ N ₃ O (223.2)	Ber. 69.94 4.06 Gef. 70.00 4.29	— —	18.83 19.29	— —	
<i>p</i> -Methoxy-benzazid	1-[<i>p</i> -Methoxy-benzoyl]-benztriazol	60 104°	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂ (253.2)	Ber. 66.39 4.38 Gef. 66.31 4.31	— —	16.59 16.79	— —	
<i>p</i> -Chlor-benzazid	1-[<i>p</i> -Chlor-benzoyl]-benztriazol	61 138°	C ₁₃ H ₈ ClN ₃ O (257.7)	Ber. 60.58 3.14 Gef. 60.80 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 ₁₃ H ₈ N ₄ O ₃ (268.2)	Ber. 58.21 3.01 Gef. 58.37 2.99	— —	20.89 21.15	— —	
<i>p</i> -Nitro-phenylazid	1-[<i>p</i> -Nitro-phenyl]-benztriazol	62 241°	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₂ (240.2)	Ber. 60.00 3.36 Gef. 59.98 3.38	— —	23.33 23.06	— —	
<i>Sulfonsäureazide</i>								
Benzolsulfonsäureazid	1-Benzolsulfonyl-benztriazol	52 124°	C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂ S (259.2)	Ber. 55.59 3.51 Gef. 55.54 3.56	— —	16.21 16.04	12.35 12.03	
<i>p</i> -Toluolsulfon-säureazid	1-[<i>p</i> -Toluolsulfonyl]-benztriazol	73 135°	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ S (273.3)	Ber. 57.13 4.07 Gef. 57.19 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 ₁₂ H ₈ ClN ₃ O ₂ S (293.7)	Ber. 49.07 2.75 Gef. 49.59 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 ₁₂ H ₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ S (328.1)	Ber. 43.92 2.15 Gef. 43.99 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 Gedankenauftausch. M. Sch. dankt dem Cusanuswerk und der Stiftung Volkswagenwerk für ein Stipendium.

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

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzoldiazonium-o-carboxylat: Nach *L. Friedman*⁶⁾ werden 2.74 g *Anthranilsäure* und 30 mg Trichloressigsäure in 30 ccm THF gelöst und unter Röhren 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 2 mal 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. Lösungsmittelfeucht 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 Darstellungs vorschrift für Benztriazole: 15.3 mMol *Azid* in 50 ccm Methylenchlorid werden mit 2.6 g **Benzoldiazonium-o-carboxylat** versetzt. Die Suspension wird unter Röhren 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]