

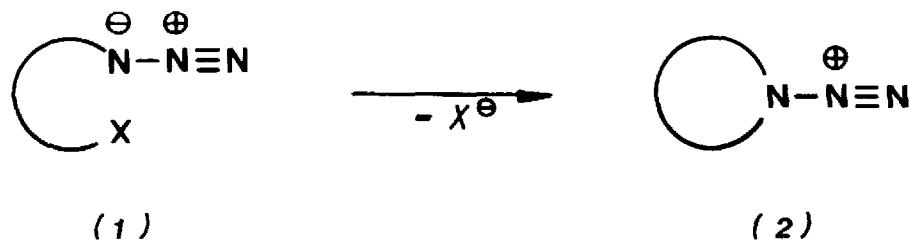
UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG VON CYKLISCHEN N-DIAZONIUM-IONEN ¹⁾

Richard K r e h e r und Udo B e r g m a n n

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt
D-61 Darmstadt, Petersenstraße 15, Germany

(Received in Germany 20 September 1976; received in UK for publication 4 October 1976)

Der chemische Nachweis von N-Diazonium-Ionen erfordert die Entwicklung unab-
hängiger Bildungsmethoden ^{3,4,5)} und das Studium von konkurrierenden Folge-
reaktionen. Besonders attraktiv erscheint das Konzept, α,ω -bifunktionelle Ver-
bindungen (1) mit einer terminalen Azidgruppe durch intramolekulare Alkylier-
ung oder Arylierung in cyclische N-Diazonium-Ionen (2) zu überführen. Unter
diesem Aspekt wurde das 2-Azidomethyl-phenyldiazonium-tetrafluoroborat (3)
synthetisiert ²⁾ und dessen chemisches Verhalten studiert.



Die intramolekulare Arylierung müßte zu einem Benzazetin (4) mit einer N-Dia-
zonium-Gruppe führen, sodaß die energetischen Voraussetzungen für einen Ring-
schluß aufgrund der Ringspannung des 4-gliedrigen Systems relativ ungünstig
sein dürften ^{6,7)}. Übereinstimmend mit diesen Überlegungen liefert die Ther-
molyse des Azidodiazonium-tetrafluoroborats (3) in Benzol oder Tetrachlorme-
than [70 °C/10 Min.] keine experimentellen Anhaltspunkte für eine Cyclisie-
rungsreaktion. Die spontan eintrittende N₂-Eliminierung wird von einer inter-
molekularen Substitution begleitet und führt zum 2-Azidomethylfluorbenzol (5,
Ausb. 20-25 % d.Th.), das zum Vergleich aus 2-Brommethylfluorbenzol durch Ha-
logen-Azid-Austausch dargestellt wurde. Das gleiche Ergebnis liefert die Ther-
molyse von 3 in Aluminiumoxid [75 °C/10 Min.], während bei homogener Reaktions-
führung in Dimethylsulfoxid kein definiertes Umwandlungsprodukt isolierbar ist.

Um die Bildung cyclischer N-Diazonium-Ionen zu begünstigen, wurde die Thermo-lyse des Azidodiazonium-tetrafluoroborats (3) in Alkyl- und Arylnitrilen durchgeführt. In Analogie zu den grundlegenden Untersuchungen von MEERWEIN^{8,9)} müßten durch N-Arylierung intermediär Nitriliumsalze (6) mit einem kationischen Reaktionszentrum entstehen. Die intramolekulare Alkylierung der Azidfunktion sollte zur Bildung eines heterocyclischen 6-Rings (2) mit einer N-Diazonium-Gruppe führen; ähnlich verhält sich nach SCHMIIDT¹⁰⁾ 2-Hydroxymethyl-phenyldiazonium-tetrafluoroborat bei der Thermolyse in Nitrilen.

Im Ber. ist reagiert das Azidodiazonium-tetrafluoroborat (3) mit organischen Nitrilen unter N₂-Eliminierung und Cyclisierung zu 2-substituierten Chinazolinen (8), um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden die Thermolysereaktionen unter standardisierten Bedingungen [70 °C/10 Min.] durchgeführt. Die Cyclisierung tritt auch mit Methylthiocyanat ein, obwohl das intermediär entstehende Nitrilium-Ion (6) durch den mesomeren Effekt der Mercaptogruppe stabilisiert wird. Im Fall des Trichloracetumitrils erschwert die explosionsartig eintretende N₂-Eliminierung eine kontrollierte Reaktionsführung. Intramolekulare Konkurrenzreaktionen der Nitrilium-Salze (6) mit einem weiteren Moläquivalent Nitril zu 2,4-disubstituierten Chinazolinen⁹⁾ werden nicht beobachtet.

Nach diesen Befunden dürften bei den studierten Umwandlungen cyclische N-Diazonium-Ionen (2) passiert werden, die durch intramolekulare Alkylierung entstehen und sich durch N₂-Eliminierung und Hydrid-Verschiebung zum heterocyclischen π-System (8) mit cyclischer CN-Doppelbindung stabilisieren; dieser Reaktionstyp ist von aliphatisch substituierten N-Diazonium-Ionen bekannt⁴⁾. Das Konzept zur Bildung von cyclischen N-Diazonium-Ionen durch intramolekulare Substitution der Azidgruppe dürfte vor allem in der Reihe der 5- und 6-gliedrigen Vertreter zum Erfolg führen.

Intramolekulare Arylierungsreaktionen sind mit Azidodiazonium-Ionen anscheinend nur unter sterisch optimalen Verhältnissen realisierbar. In diese Richtung weisen orientierende Resultate im Fall des 8-Azido-naphthyl-1-diazonium-tetrafluoroborats. Die Thermolyse in Benzonitril [100 °C/15 Min.] verläuft unter N₂-Eliminierung und Integrierung der Nitrilgruppe zum 2-Phenyl-perimidin

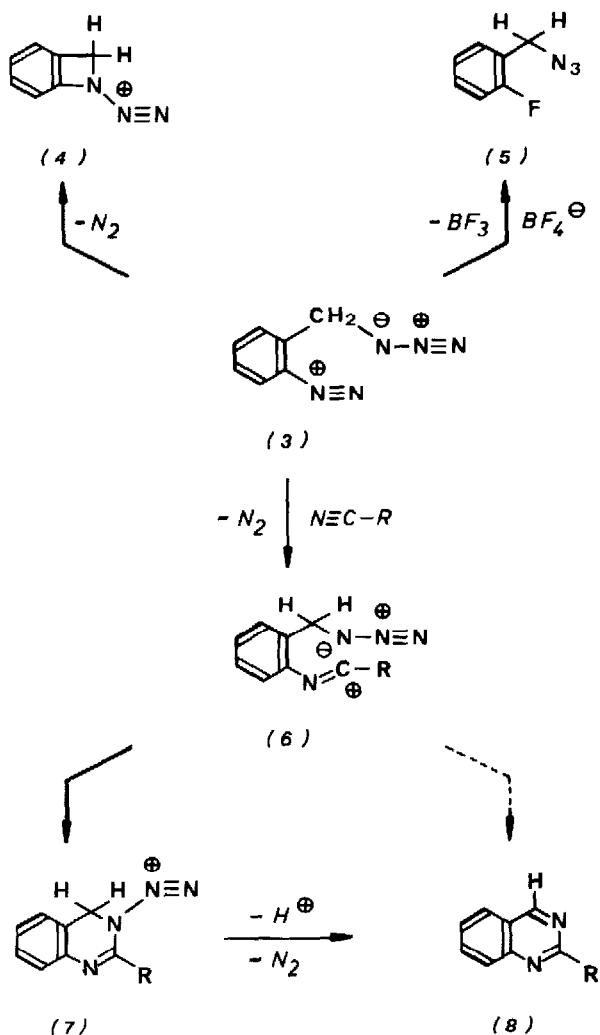


Tabelle: 2-substituierte Chinazoline (8)

R	Ausb.	Schmp.	1H -NMR (4 H-Singulett)
CH ₃	70 % d.Th.	34-35 °C	$\tau = 0.76$ (CCl ₄)
CH ₃ S	48 % d.Th.	58-59 °C	$\tau = 1.00$ (CDCl ₃)
C ₆ H ₅	63 % d.Th.	93-94 °C	$\tau = 0.60$ (CDCl ₃)
C ₆ H ₅ -CH ₂	45 % d.Th.	55-56 °C	$\tau = 0.63$ (CDCl ₃)

(Ausb. ca. 5 % d.Th.). Eine direkte Cyclisierungsreaktion wurde von PLETTENBERG¹¹⁾ im Fall des 2'-Azido-diphenyl-2-diazonium-tetrafluoroborats beobachtet, das bei der Thermolyse unter N₂-Eliminierung Carbazol (Ausb. 50 % d.Th.) liefert. In beiden Fällen muß die N₂-Eliminierung des cyclischen N-Diazonium-Ions von einer intermolekularen Hydrid-Abstraktion begleitet werden.

Die laufenden Untersuchungen sind auf eine präparative Evaluierung des Synthesekonzepts für cyclische N-Diazonium-Ionen ausgerichtet.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- 1) N₂-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen; 9. Mitteilung.- 8. Mitteilung²⁾.
- 2) R. Kreher u. U. Bergmann, Z. Naturforsch. 31 b, 222 [1976].
- 3) R. Kreher u. K. Goth, Z. Naturforsch. 31 b, 217 [1976]; Anmerkungen⁵⁻⁷: N-Diazonium-Ionen; Anmerkungen⁸⁻¹⁰: Nitrenium-Ionen.
- 4) J. Ziegler, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1975.
E. Stöldt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1972.
- 5) P. Volgnandt u. A. Schmidt, Z. Naturforsch. 30 b, 295 [1975].
- 6) B.M. Adger, C.W. Rees u. R.C. Storr, J. Chem. Soc. Perkin I, 1975, 45.- 2-Phenyl-benzazet geht Dimerisierungs- und Ringöffnungsreaktionen sowie Cycloadditionsreaktionen ein.
- 7) R.A. Olofson, R.K. Vander Meer u. S. Stournas, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1543 [1971].- N-tert-Butyl-benzazetinon ist eine kristallisierbare und isolierbare Verbindung; über den Nachweis von instabilen Benzazetinonen vgl. Literaturzitate^{12,13} sowie E. Ziegler u. H. Sterk, Mh. Chem. 29, 1958 [1968].
- 8) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 [1956].
- 9) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Nentwig, Chem. Ber. 89, 224 [1956].
- 10) R.R. Schmidt, W. Schneider, J. Karg u. U. Burkert, Chem. Ber. 105, 1634 [1972].
- 11) H. Plettenberg, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1973.