

HANS REIMLINGER

Darstellung und Eigenschaften einiger Diaryl-diazomethane

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 19. Juni 1964)

Synthese und Eigenschaften einer Reihe neuer Diaryl-diazomethane werden beschrieben. Sie zeichnen sich durch relativ hohe Säurestabilität aus. Das Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan bildet mit Trichloressigsäure ein isolierbares Salz. *p*-Nitro- und *p*-Cyan-diphenyl-diazomethan sowie die übrigen untersuchten Diaryl-diazomethane reagieren mit Trichloressigsäure oder 2,4-Dinitro-benzoesäure sofort unter Stickstoffentwicklung. Der Versuch, mit Dichlorcarben das Phenyl- α -pyridyl-diazomethan vor der Cyclisation zum 1.2.7a-Triaza-inden-Derivat abzufangen, verlief negativ. Letzteres entstand ebenfalls direkt bei der Reaktion von Tosylhydrazin mit Phenyl- α -pyridyl-*keton* in kochendem Äthanol. Das Triazainden-Derivat wurde oxydativ zur 4-Phenyl-triazol-carbonsäure-(5) abgebaut.

Für unsere Untersuchungen über die Zerfallskinetik von Diazoalkanen sowie deren Reaktion mit Carbenen¹⁾ war die Synthese einer Reihe von Diaryl-diazomethanen erforderlich. Seit der Darstellung der ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, dem Diphenyl-diazomethan²⁾ und dem 9-Diazo-fluoren²⁾, wurden — abgesehen von kernsubstituierten Derivaten des Diphenyl-diazomethans — wenig Diazoalkane dieses Typs dargestellt und untersucht.

Lediglich die Derivate des Xanthens³⁾ und des Thioxanthen⁴⁾, sowie die Di- α -naphthyl-⁵⁾ und Di- β -naphthyl-Derivate⁶⁾ wurden beschrieben. Ausgangsprodukte zur Synthese der Diaryl-diazomethane sind die entsprechenden Ketonhydrazone²⁾. Ihre Darstellung erfolgt am besten mit wasserfreiem Hydrazin in kochendem Äthanol⁷⁾, bei schwerlöslichen Ketonen in Butanol oder Hexanol oder im Autoklaven bei höheren Temperaturen⁵⁾. Die Ausbeuten liegen zwischen 70—90% d. Th.

Beim Versuch, nach dem Hydrazon-Verfahren das 1.2-Benzo-fluorenonderivat als Ausgangsprodukt für die Synthese des 9-Diazo-1.2-benzo-fluorens darzustellen, trat je nach den Bedingungen Reduktion zum Alkohol oder Kohlenwasserstoff ein. Ersterer wurde in kochendem Isopropylalkohol, letzterer in siedendem *n*-Butanol gebildet. Mit Hydrazin-hydrochlorid entstand in siedendem Butanol das Azin, welches mit überschüssigem Hydrazin zum Kohlenwasserstoff reduziert wurde. Das Tosylhydrazon des 1.2-Benzo-fluorenon bildete sich jedoch einfach und relativ schnell in

1) H. REIMLINGER, Chem. Ber. 97, 339 [1964].

2) H. STAUDINGER und O. KUPFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2197 [1911].

3) N. LATIF, Canad. J. Chem. 37, 865 [1959].

4) A. SCHÖNBERG und Th. STOLPP, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3101 [1930].

5) V. FRANZEN und H. J. JOSCHEK, Liebigs Ann. Chem. 633, 7 [1960].

6) A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ und J. PETER, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1663 [1929].

7) Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 352.

siedendem Butanol. Zur Darstellung thermostabiler Diazoalkane eignet sich die Methode von W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS⁸⁾ am besten, da mit steigendem Oxydationspotential polykondensierter aromatischer Ketone die Thermostabilität der daraus dargestellten Diaryl-diazomethane zunimmt.

Besonders bei großen Ansätzen erwies sich aktiviertes Mangandioxyd⁹⁾ für die Oxydation der Hydrazone zu den Diaryl-diazomethanen als allgemein anwendbares Oxydationsmittel, welches die besten Ausbeuten an Diazoalkanen liefert. Sämtliche Oxydationsmethoden¹⁰⁾ ergeben mit verschiedenen Ausbeuten die entsprechenden Azine als Nebenprodukte. Das bei der Oxydation von Bis-biphenyl-ke-ton-hydrazon entstehende Produkt, welches von H. STAUDINGER und Mitarb.¹¹⁾ als Azin bezeichnet wurde, ist ein Gemisch aus Azin und Diazoverbindung. Letztere ist in Methylenchlorid etwas leichter löslich und konnte durch kontinuierliche Extraktion des Gemisches isoliert werden.

Darstellungsmethoden und Eigenschaften von Diaryl-diazomethanen

Diazoverbindung	Darstellungsmethode**)	Farbe der Benzollösung	Zers.-P. °C
Di- α -thienyl-diazomethan	I	rot	flüssig *)
Phenyl- α -thienyl-diazomethan	I	violettrot	flüssig *)
Diphenyl-diazomethan ²⁾	I + II	violett	35
Phenyl- α -naphthyl-diazomethan	I + II	rot	80
Di- α -naphthyl-diazomethan ⁵⁾	II	rot	75
Phenyl- β -naphthyl-diazomethan	II	rot	76—79
Di- β -naphthyl-diazomethan ⁶⁾	II	violettrot	135
Bis-biphenyl-yl-diazomethan	I	violettrot	145—150
Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan	II	rot	64.5—65
Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan	II	rot	106—109
9-Diazo-fluoren ²⁾	I + II	rot	98
9-Diazo-1.2-benzo-fluoren	III	rot	140
9-Diazo-xanthen ³⁾	II	grün	105

*) Die Verbindungen wurden wegen ihrer Unbeständigkeit bei Raumtemperatur nicht isoliert.

***) I = Oxydation des Ketonhydrazons mit Ag₂O.
 II = Oxydation des Ketonhydrazons mit MnO₂.
 III = „Bamford-Stevens-Reaktion“.

Die Tabelle bietet eine Übersicht über die Darstellungsmethoden und Eigenschaften verschiedener Diaryl-diazomethane. Mit Ausnahme von Di- α -thienyl-diazomethan und Phenyl- α -thienyl-diazomethan, die bei Raumtemperatur flüssig sind — dem niedrigen Schmelzpunkt von Diphenyl-diazomethan entsprechend —, sind die Diaryl-diazomethane feste, kristalline, farbige Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen. (Die Zersetzungspunkte hängen stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.)

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.

⁹⁾ J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN und T. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1952, 1094.

¹⁰⁾ Zusammenstellung bei H. MORRISON, S. DANISHEFSKY und P. YATES, J. org. Chemistry 26, 2617 [1961]; s. Fußnote S. 2618.

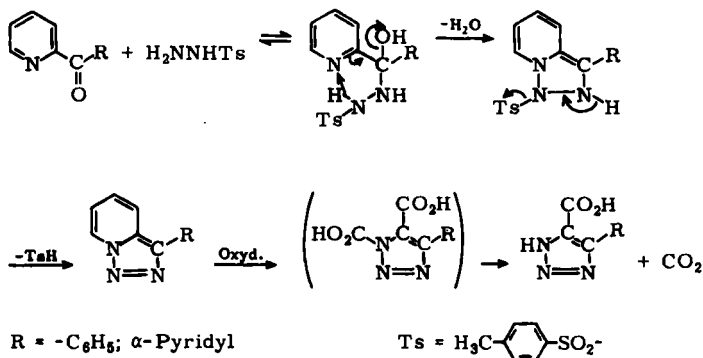
¹¹⁾ H. STAUDINGER und J. GOLDSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1923 [1916]; s. Fußnote S. 1927.

Sie zeichnen sich durch relativ hohe Säurestabilität aus und reagieren mit Eisessig äußerst langsam. Ihre Charakterisierung erfolgt am besten durch Reaktion mit Trichloressigsäure oder 2,4-Dinitro-benzoesäure in Benzol.

Die Abhängigkeit der Basizität des Diazokohlenstoffs vom Substituenten wird am Beispiel der α - und γ -Pyridyl-Derivate besonders deutlich. Die Verlagerung des Schwerpunktes der Basizität vom Diazokohlenstoff- zum Ringstickstoffatom im Falle des α -Derivates führt zum Ringschluß und zur Bildung des 1.2.7a-Triaza-indens¹²⁾. Dieser Ringschluß läuft sehr schnell ab. Wir versuchten vergeblich, die Diazoverbindung durch eine Reaktion mit Dichlorcarben¹⁾ in situ abzufangen. Die hohe *RG* der intramolekularen Cyclisierung sowie die schwache Basizität des Diazokohlenstoffatoms ließen der Carbenreaktion im gewünschten Sinne keine Chance.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung des Phenyl- α -pyridyl-diazomethans wurde das Tosylhydrazon des Phenyl- α -pyridyl-ketons synthetisiert. Letzteres wurde jedoch nur erhalten bei der Reaktion des Ketons mit Tosylhydrazin in Gegenwart von Phosphorsäure in kochendem absol. Äthanol. Bei Abwesenheit eines sauren Katalysators wurde in 60-proz. Ausbeute das 1.2.7a-Triaza-inden-Derivat erhalten.

Wir konnten zeigen, daß das Tosylhydrazon bei dieser Reaktion *nicht* intermediär gebildet wurde. Kocht man nämlich dieses mit einem Überschuß an Tosylhydrazin in absol. Äthanol unter denselben Bedingungen wie im Falle der obigen Reaktion, so werden die Ausgangsstoffe unverändert quantitativ zurückgewonnen. Die Cyclisierung muß also vor der Hydrazonbildung stattgefunden haben. Entsprechende Ergebnisse wurden beim Di- α -pyridyl-keton erhalten.



Unter Ausnutzung der Stabilität des Triazolringsystems gegenüber Oxydationsmitteln konnten wir das Triazainden zur 4-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)¹³⁾ abbauen.

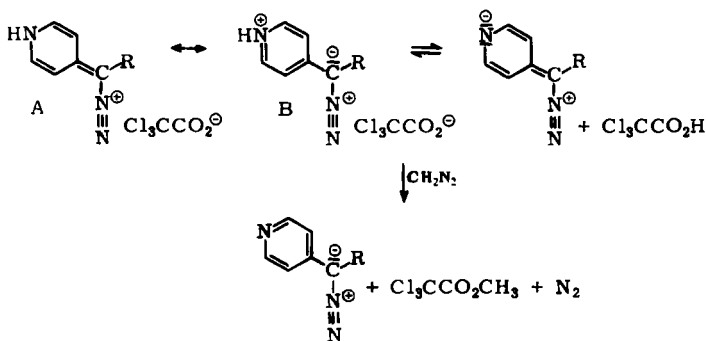
Wie bereits in einer Kurzmitteilung angegeben¹⁴⁾, steht der γ -Pyridyl-Rest mit seiner elektronenanziehenden Wirkung dem α -Isomeren kaum nach. Bei Raumtemperatur findet allerdings keine intermolekulare Addition statt; jedoch wird bei

¹²⁾ J. H. BOYER, R. BORGERS und L. T. WOLFORD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 678 [1957]; J. D. BOYER und G. R. RAMAGE, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4506; J. H. BOYER und N. GOEBEL, J. org. Chemistry **25**, 304 [1960].

¹³⁾ G. CHARRIER und M. GALLOTTI, Gazz. chim. ital. **55**, 10 [1925].

¹⁴⁾ H. REIMLINGER, Angew. Chem. **75**, 789 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 482 [1963].

Zugabe von Trichloressigsäure zur äther. Lösung der Diazoverbindung das Diazo-Salz als feinkristalliner orangefarbener Niederschlag abgeschieden. Dieses Salz kann einerseits als mesomeriestabilisiertes Diazoniumsalz aufgefaßt werden — charakterisiert durch die Grenzformel A —, welches aus dem entsprechenden Aminoäthylen-Derivat durch eine Diazotierungsreaktion entstanden sein könnte. Andererseits kann es als Ammoniumsalz einer aminsubstituierten Diazoverbindung bezeichnet werden. Es wäre jedoch falsch, allein aus der Tatsache, daß sich diese Verbindung chemisch nicht wie ein aromatisches Diazoniumsalz verhält, die Berechtigung abzuleiten, sie als Diazoverbindung zu bezeichnen. Da die Charakterisierung einer mesomeriestabilisierten Verbindung durch *eine* Grenzformel nicht möglich ist, wollen wir uns in diesem Fall auch bei der Bezeichnung nicht auf *eine* Grenzformel festlegen, sondern bezeichnen die Verbindung hier einfach als „Salz“. Eine Suspension dieses Salzes löst sich bei Zugabe einer äther. Triäthylaminlösung unter Rückbildung der Diazoverbindung wieder in Äther auf. Das IR-Spektrum gibt Auskunft über den Ort der Protonierung¹⁴⁾. Es gibt ferner einen Hinweis auf ein Gleichgewicht zwischen dem Salz und den Dissoziationsprodukten, Diazoverbindung und Trichloressigsäure, in Tetrahydrofuran oder Methylenechlorid. In beiden Lösungsmitteln ist die Löslichkeit gering. Die große H-Acidität dieser Verbindung ist keineswegs überraschend. Bei Zugabe einer Tetrahydrofuranlösung von Diazomethan zur Lösung des Salzes wird unter Bildung von Trichloressigsäure-methylester und Stickstoffentwicklung das Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan zurückgewonnen.



Die Bildung eines *N*-Methyl-Derivates, an die sich ein Zerfall in Ester und Diazoverbindung anschließt, kann jedoch nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden.

Auf Grund dieser Ergebnisse im Falle des γ -Pyridyl-Derivates untersuchten wir die Möglichkeit, Diazoniumsalze ausgehend von entsprechend substituierten Diphenyl-diazomethanen zu erhalten. Weder beim *p*-Cyan- noch beim *p*-Nitro-Derivat¹⁵⁾ addiert sich das Proton der Trichloressigsäure an das basische Zentrum des Substituenten im Phenylkern. Es tritt sofort Stickstoffentwicklung und Bildung des Carbinolesters ein.

¹⁵⁾ R. HÜTTEL, J. RIEDL, H. MARTIN und K. RANKE, Chem. Ber. 93, 1425 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE *)

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU und M. PEIREN)

1.2-Benzo-fluorenon-p-tosylhydrazon: 4.60 g *1.2-Benzo-fluorenon*¹⁶⁾ wurden in 50 ccm n-Butanol gelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Zu dieser Lösung fügte man 4.00 g *p-Tosylhydrazin* hinzu und erwärmte noch 90 Min., bis sich ein Niederschlag abschied. Dieser wurde abfiltriert und aus viel Benzol oder aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 214°. Ausb. 82%.

$C_{24}H_{18}N_2O_2S$ (398.5) Ber. C 72.34 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.54 H 4.32 N 7.37

1.2-Benzo-fluorenonol: 4.60 g *1.2-Benzo-fluorenon*¹⁶⁾ wurden in 100 ccm Isopropylalkohol zum Sieden erhitzt und 2.00 ccm wasserfreies *Hydrazin* zugefügt, wobei sofort Gasentwicklung eintrat. Nach 8 Stdn. Rückflußkochen wurde die Lösung abgekühlt und die entstandenen Kristalle abfiltriert. Schmp. 175–175.5° (Äthanol). Ausb. 2.50 g (54% d. Th.).

$C_{17}H_{12}O$ (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 87.45 H 5.20

*1.2-Benzo-fluoren*¹⁷⁾: a) Aus *1.2-Benzo-fluorenon* und *Hydrazin*: 2.30 g *1.2-Benzo-fluorenon*¹⁶⁾ wurden in 25 ccm n-Butanol gelöst, 2.50 ccm wasserfreies *Hydrazin* zugegeben und die Lösung während 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen ausgefallenen Kristalle filtrierte man ab. Schmp. 182° (Methanol)¹⁷⁾. Ausb. 58%.

b) Aus *1.2-Benzo-fluorenon-azin* und *Hydrazin*: Die Darstellung von *1.2-Benzo-fluorenon-azin* erfolgte durch Rückflußkochen einer Lösung von 2.30 g *1.2-Benzo-fluorenon*¹⁶⁾ und 5.00 g *Hydrazin-hydrochlorid* in 50 ccm n-Butanol während 30 Min., Schmp. 337°. Ausb. 87%.

$C_{34}H_{20}N_2$ (456.5) Ber. C 89.52 H 4.52 N 6.14 Gef. C 89.22 H 4.22 N 6.43

5.00 g *1.2-Benzo-fluorenon-azin* wurden während 3 Tagen in 25.0 ccm wasserfreiem *Hydrazin* unter Rückfluß gekocht und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 182°. Misch-Schmp. mit *1.2-Benzo-fluoren*¹⁷⁾ zeigt keine Depression. Ausb. 49%.

9-Diazo-1.2-benzo-fluoren: 0.80 g *1.2-Benzo-fluorenon-p-tosylhydrazon* suspendierte man in 5.0 ccm Methanol und fügte eine Lösung von 0.20 g *Natrium* in 4.00 ccm *Methanol* zu. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbad während 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich bereits nach 30 Min. ein Niederschlag abschied. Anschließend wurde auf Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Der Rückstand aus der äther. Lösung wurde aus Benzol umkristallisiert. Zers.-P. 140°. Ausb. 90%.

$C_{17}H_{10}N_2$ (242.3) Ber. C 84.28 H 4.16 N 11.56 Gef. C 84.25 H 4.12 N 11.66

1.2-Benzo-fluorenyl-trichloracetat: Zur Lösung von 2.40 g *9-Diazo-1.2-benzo-fluoren* in 30 ccm Äther gab man 30 ccm einer Lösung von 5.40 g *Trichloressigsäure* in 100 ccm Äther. Nach 3 Stdn. war die rote Lösung entfärbt, die mit Natriumhydrogencarbonat neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Der Rückstand aus der äther. Lösung wurde aus Petroläther (80–100°) umkristallisiert. Schmp. 178–179° (unter teilweiser Sublimation). Ausb. 87%.

$C_{19}H_{11}Cl_3O_2$ (377.7) Ber. C 60.43 H 2.94 Cl 28.16 Gef. C 60.49 H 2.88 Cl 27.87

*) Die Elementaranalysen wurden von Fräulein D. GRAF und Herrn F. GOES in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. WALISCH (Chem. Ber. 94, 2314 [1961]) durchgeführt.

¹⁶⁾ M. ORCHIN und L. REGGEL, J. Amer. chem. Soc. 73, 463 [1951].

¹⁷⁾ C. J. COLLINS, D. N. HESS, R. H. MAYOR, G. M. TOFFEL und A. R. JONES, J. Amer. chem. Soc. 75, 397 [1953].

Di- α -thienyl-ke-ton-hydrazon: 40.0 g *Di- α -thienyl-ke-ton*¹⁸⁾ wurden in 300 ccm absol. Äthanol gelöst und nach Zugabe von 85.0 g wasserfreiem *Hydrasin* während 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen erhielt man einen dunkelroten Sirup, der in Benzol gelöst und neutralgewaschen wurde. Der Rückstand der Benzollösung war eine rote Flüssigkeit, Sdp._{0.15} 142–155°. Das Destillat erstarrte und wurde zuerst aus wenig Methanol, dann aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 62°. Ausb. 10.0 g (23 % d. Th.).

$C_9H_8N_2S_2$ (208.3) Ber. C 51.90 H 3.87 Gef. C 52.13 H 3.75

Di- α -thienyl-diazomethan: 10.0 g *Di- α -thienyl-ke-ton-hydrazon* suspendierte man in 50 ccm Hexan und gab 15.0 g *Magnesiumsulfat* und 15.0 g *Silberoxyd* bei 0° unter heftigem Rühren zu. Nach 15 Min. wurde schnell abfiltriert. Da sich die so gewonnene rote Lösung der Diazoverbindung rasch unter Stickstoffentwicklung und Aufhellung zersetzte, wurde sie direkt zur Reaktion mit *Dichlorcarben*¹⁹⁾ eingesetzt. Beim Eindampfen der Lösung wurde eine dunkelrote Flüssigkeit erhalten, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht analysiert wurde.

Phenyl- α -thienyl-ke-ton-hydrazon: 42.0 g *Phenyl- α -thienyl-ke-ton*²⁰⁾ wurden in 150 ccm absol. Äthanol gelöst, 41.2 g wasserfreies *Hydrasin* zugefügt und während 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde eingengt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 110°. Ausb. 70%.

$C_{11}H_{10}N_2S$ (202.3) Ber. C 65.32 H 4.98 N 13.85 Gef. C 65.07 H 4.97 N 13.72

Phenyl- α -thienyl-diazomethan

a) *Oxydation mit Silberoxyd*: 20.0 g *Phenyl- α -thienyl-ke-ton-hydrazon* wurden in 100 ccm Hexan suspendiert, 25.0 g *Magnesiumsulfat* und in kleinen Portionen 25.0 g *Silberoxyd* unter heftigem Rühren zugegeben. Nach 1 Stde. filtrierte man ab, wobei eine rote Lösung der Diazoverbindung erhalten wurde.

b) *Oxydation mit aktiviertem Mangandioxyd*⁹⁾: 6.60 g *Phenyl- α -thienyl-ke-ton-hydrazon* löste man in 100 ccm Chloroform. Nach Zugabe von 10.0 g *Mangandioxyd*⁹⁾ wurde während 1 Stde. bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die rote Lösung wurde filtriert und i. Vak. eingedampft. Als Rückstand wurde eine rote Flüssigkeit isoliert, die sich beim Versuch der Destillation zersetzte.

Die Lösungen von *Phenyl- α -thienyl-diazomethan* wurden direkt eingesetzt zur Reaktion mit *Dichlorcarben*¹⁹⁾. Bei Zugabe der äquivalenten Menge *2.4-Dinitro-benzoessäure* wurde unter Stickstoffentwicklung das [*Phenyl- α -thienyl-methyl*]-*2.4-dinitrobenzoat* vom Schmp. 130° gebildet.

$C_{18}H_{12}N_2O_6S$ (384.4) Ber. C 56.25 H 3.15 N 7.29 Gef. C 56.05 H 2.99 N 7.29

Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-hydrazon: 5.80 g *Phenyl- α -naphthyl-ke-ton*²¹⁾ wurden in 30 ccm absol. Äthanol gelöst, 10.0 ccm wasserfreies *Hydrasin* zugefügt und die Lösung während 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann i. Vak. auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 86°, Ausb. 82%.

$C_{17}H_{14}N_2$ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37 Gef. C 82.70 H 5.82 N 11.43

Phenyl- α -naphthyl-diazomethan: 5.00 g *Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-hydrazon* wurden in 50 ccm Pentan suspendiert, einige Tropfen einer konz. Lösung von *Natriummethylat* in

¹⁸⁾ N. LÖFGREN und C. TEGNER, Acta chem. scand. 6, 1020 [1952].

¹⁹⁾ H. REIMLINGER, Chem. Ber. 97, 3503 [1964], nachstehend.

²⁰⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 520.

²¹⁾ G. REDDELIEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2722 [1913], s. Fußnote.

Methanol sowie 5.00 g *Magnesiumsulfat* und 5.00 g *Silberoxyd* unter starkem Rühren zugefügt. Nach 1 Stde. wurde filtriert und die rote Lösung i. Vak. eingedampft. Zers.-P. 80°. Ausb. 90%.

Die Oxydation mit *aktiviertem Mangandioxyd*⁹⁾ wurde wie beim *Phenyl- α -thienyl-diazomethan* beschrieben und mit denselben Ergebnissen durchgeführt.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3) Ber. C 83.58 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.80 H 4.89 N 11.37

Zur Charakterisierung der Diazoverbindung wurde der *2,4-Dinitro-benzoesäureester des Phenyl- α -naphthyl-carbinols* dargestellt. Schmp. 114–116°.

$C_{24}H_{16}N_2O_6$ (428.4) Ber. C 67.29 H 3.76 N 6.54 Gef. C 67.46 H 3.75 N 6.42

Phenyl- β -naphthyl-ke-ton-hydrazon: Die Darstellung erfolgte aus dem *Keton*²²⁾ (20.0 g) und wasserfreiem *Hydrazin* (40.0 ccm) in Äthanol (100 ccm) wie beim α -Derivat beschrieben. Schmp. 144–146°. Ausb. 65%.

$C_{17}H_{14}N_2$ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37 Gef. C 82.82 H 5.63 N 11.31

Phenyl- β -naphthyl-diazomethan: Die Oxydation des *Hydrazons* erfolgte wie beim α -Derivat beschrieben. Von 2.00 g *Hydrazon* und 3.00 g *Mangandioxyd* in 30 ccm Chloroform wurden 1.60 g *Diazoverbindung* (80% d. Th.) erhalten. Zers.-P. 76–79°.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3) Ber. C 83.58 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.55 H 5.04 N 11.64

Zur Charakterisierung der Diazoverbindung wurde der *2,4-Dinitro-benzoesäureester des Phenyl- β -naphthyl-carbinols* vom Schmp. 195–197° dargestellt.

$C_{24}H_{16}N_2O_6$ (428.4) Ber. C 67.29 H 3.76 N 6.54 Gef. C 67.30 H 3.83 N 6.20

Bis-biphenyl-diazomethan: 3.48 g *Bis-biphenyl-ke-ton-hydrazon*¹¹⁾ und 2.50 g *Magnesiumsulfat* wurden in 15 ccm Methylenchlorid suspendiert. Nach Zugabe von 2.50 g *Silberoxyd* und 0.5 ccm einer konz. Lösung von *Natriummethylat* in Methanol wurde 30 Min. heftig gerührt und nochmals die gleiche Menge der Methylatlösung zugefügt. Nach 1 Stde. wurde abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Methylenchlorid gewaschen und mit Methylenchlorid kontinuierlich extrahiert. Die Methylenchloridlösungen hinterließen beim Eindampfen einen festen rosa Rückstand (2.20 g), der aus sehr wenig Benzol umkristallisiert wurde. Zers.-P. 145–150°. Ausb. 50%.

$C_{25}H_{18}N_2$ (346.4) Ber. C 86.67 H 5.24 N 8.09 Gef. C 86.79 H 5.28 N 7.92

[*Bis-biphenyl-methyl*]-*trichloracetat*: Die äther. Lösung von *Trichloressigsäure* wurde zur äther. Lösung von *Bis-biphenyl-diazomethan* gegeben. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet und die Lösung entfärbt war, wurde mit Natriumcarbonat und Wasser neutralgewaschen. Aus der äther. Lösung wurde das *Trichloracetat* isoliert. Schmp. 150–152° (Petroläther Sdp. 80–100°).

$C_{27}H_{19}Cl_3O_2$ (487.8) Ber. C 67.31 H 3.97 O 6.64 Gef. C 67.55 H 3.78 O 6.69

Phenyl-pyrenyl-(3)-ke-ton-hydrazon: 7.50 g *Phenyl-pyrenyl-(3)-ke-ton*²³⁾ wurden in 50 ccm *n*-Butanol gelöst und 10.0 ccm wasserfreies *Hydrazin* zugefügt. Die Lösung wurde während 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Schmp. 137–139° (Petroläther Sdp. 80–100°). Ausb. 60%.

$C_{23}H_{16}N_2$ (320.4) Ber. C 86.22 H 5.03 N 8.74 Gef. C 86.43 H 5.06 N 8.49

²²⁾ A. SCHÖNBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 584 [1925].

²³⁾ H. REIMLINGER, J.-P. GOLSTEIN, J. JADOT und P. JUNG, Chem. Ber. 97, 349 [1964].

Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan: Die Oxydation des *Hydrazons* erfolgte wie beim *Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-hydrazon* beschrieben. Von 10.0 g *Hydrazon* und 15.0 g *Mangandioxyd* in 150 ccm Chloroform wurden 9.00 g *Diazoverbindung* (90% d. Th.) erhalten. Zers.-P. 106 bis 109° (Petroläther Sdp. 60—80°).

$C_{23}H_{14}N_2$ (318.4) Ber. C 86.77 H 4.43 N 8.80 Gef. C 86.94 H 4.33 N 8.49

Zur Charakterisierung der Diazoverbindung wurde der *2.4-Dinitro-benzoessäureester des Phenyl-pyrenyl-(3)-carbinols* dargestellt. Schmp. 184—186°.

$C_{30}H_{18}N_2O_6$ (502.5) Ber. C 71.71 H 3.61 Gef. C 72.10 H 3.57

Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan: Die Oxydation des *Phenyl- γ -pyridyl-ke-ton-hydrazons*²⁴⁾ erfolgte wie beim *Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-hydrazon* beschrieben. Von 5.00 g *Hydrazon* und 7.50 g *aktiviertem Mangandioxyd* in 75 ccm Chloroform wurden 4.00 g (80% d. Th.) *Diazoverbindung* erhalten. Zers.-P. 64.5—66.5°.

$C_{12}H_9N_3$ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.53 Gef. C 74.13 H 4.64 N 21.57

*Trichloracetat von Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan*¹⁴⁾: 2.00 g *Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan* wurden in 15 ccm Äther gelöst und eine Lösung von *Trichloressigsäure* in Äther zugetropft, wobei sofort ein oranger Niederschlag ausfiel. Nachdem die rote Farbe der Diazoverbindung verschwunden war, wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 3.00 g (82% d. Th.).

$C_{12}H_{10}N_3Cl_2O_2$ (358.6) Ber. C 46.89 H 2.87 N 11.72 Gef. C 46.80 H 2.75 N 12.04

Reaktion mit Trichloressigsäure: Bei Zugabe eines Überschusses an *Trichloressigsäure* erfolgte Stickstoffentwicklung und Entfärbung. Die Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser neutralgewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde zuerst destilliert, dann aus Benzol umkristallisiert. Das farblose, kristalline Produkt war identisch mit *Phenyl- γ -pyridyl-carbinol*. Schmp. 123—125°²⁵⁾. Ausb. 70%.

Reaktion mit Diazomethan: 4.50 g des *Trichloracetats von Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan* wurden in 150 ccm Dichlormethan gelöst und 0.55 g *Diazomethan* in Dichlormethan zugegeben, wobei sich die Lösung unter Stickstoffentwicklung rot färbte. Beim Eindampfen der Lösung i. Vak. hinterblieb ein Rückstand, der sich teilweise in Äther löste. Die rote Lösung lieferte mit *Trichloressigsäure* das orangefarbene Salz unter kompletter Entfärbung der Lösung zurück. Der in Äther unlösliche Teil wurde mit einer weiteren Menge von *Diazomethan* vollständig in Lösung gebracht und anschließend wieder mit *Trichloressigsäure* ausgefällt.

Phenyl- α -pyridyl-ke-ton-tosylhydrazon: 5.00 g *p-Tosylhydrazin* und 5.00 g *α -Benzoyl-pyridin* wurden in 25 ccm Äthanol nach Zugabe von 1 ccm konz. *Phosphorsäure* während 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Zuerst entstand eine klare Lösung, die sich nach einiger Zeit trübte unter Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert, Schmp. 169° (Dioxan). Ausb. 8.00 g (83% d. Th.).

$C_{19}H_{17}N_3O_2S$ (351.4) Ber. C 64.94 H 4.87 N 11.98 Gef. C 65.15 H 4.92 N 11.95

3-Phenyl-1.2.7-a-triaza-inden¹²⁾

a) Aus *α -Benzoyl-pyridin* und *Tosylhydrazin*: 20.0 g *α -Benzoyl-pyridin* und 20.0 g *Tosylhydrazin* wurden in 100 ccm absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit je 100 ccm warmem Petroläther zweimal extrahiert. Der nicht lösliche Rückstand wurde aus viel Methanol umkristallisiert, auf Aluminium-

²⁴⁾ H. H. SZMANT und C. M. HARMUTH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 962 [1959].

²⁵⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1372 [1904].

oxyd „neutral“ chromatographiert und mit Petroläther eluiert. Anschließend wurde zuerst aus Petroläther, dann aus Methanol umkristallisiert. Prismen, die sich am Licht braun färben. Schmp. 115° ¹²⁾. Ausb. 12.0 g (60% d. Th.).

$C_{12}H_9N_3$ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.53 Gef. C 73.58 H 4.69 N 21.43

b) Aus *Phenyl- α -pyridyl-ke-ton-tosylhydrazon*: 3.50 g *Phenyl- α -pyridyl-ke-ton-tosylhydrazon* wurden zu einer Lösung von 0.50 g *Natrium* in 20 ccm *Äthanol* gegeben und 30 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei sich das *Tosylhydrazon* löste und die Lösung farblos wurde. Die abgekühlte Lösung wurde auf 100 ccm Wasser gegossen und die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert. Während der Extraktion entstand ein farbloser Niederschlag von *Natrium-p-tolylsulfinat*, der abfiltriert wurde. Das ätherische Filtrat wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (50% d. Th.). Schmp. 115° ¹²⁾. Der Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

*Oxydation von 3-Phenyl-1.2.7-a-triaza-inden zur 4-Phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(5)*¹³⁾: 4.00 g *3-Phenyl-1.2.7-a-triaza-inden* wurden zu 100 ccm 2*n* KOH gegeben und zur kochenden Lösung eine Lösung von 16.0 g *Kaliumpermanganat* in 350 ccm Wasser zugetropft. Nach Beendigung der Oxydation (Permanganatentfärbung beendet) wurde noch während 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Von der abgekühlten Lösung wurde das *Mangandioxyd* abfiltriert und das Filtrat mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde mit Äther extrahiert und der Rückstand nach Abdampfen des Äthers aus Wasser umkristallisiert. Zers.-P. 224° ¹³⁾. Ausb. 3.00 g (70% d. Th.).

$C_9H_7N_3O_2$ (189.2) Ber. C 57.14 H 3.73 Gef. C 57.30 H 3.79

Versuch zur Cyclisierung von Phenyl- α -pyridyl-ke-ton-tosylhydrazon mit überschüssigem p-Tosylhydrazin: Das *Tosylhydrazon* wurde unter gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung von *3-Phenyl-1.2.7-a-triaza-inden*, aus α -Benzoyl-pyridin und *Tosylhydrazin* beschrieben, in absol. Äthanol während 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es wurde jedoch kein *3-Phenyl-1.2.7-a-triaza-inden* gefunden. Lediglich die Ausgangsprodukte wurden wieder isoliert.

3-(α -Pyridyl)-1.2.7-a-triaza-inden: 3.70 g *Di- α -pyridyl-ke-ton*²⁶⁾ und 4.00 g *Tosylhydrazin* wurden zu 25 ccm absol. Äthanol gegeben und die Lösung während 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten farblose lange Nadeln, Schmp. 126° (Methanol). Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung wurde durch Eindampfen und Umkristallisation des Rückstandes aus Methanol eine weitere Menge des Produktes vom Schmp. 126° erhalten. Ausb. quantitativ.

$C_{11}H_8N_4$ (196.2) Ber. C 67.33 H 4.11 N 28.56 Gef. C 67.37 H 3.94 N 28.39

p-Cyan-benzophenon-hydrazon: 3.00 g *p-Cyan-benzophenon*²⁷⁾ und 6.00 ccm wasserfreies *Hydrazin* wurden in 15 ccm absol. Äthanol gelöst und während 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde eingedampft, der Rückstand mit 50 ccm Wasser digeriert, die wäßrige Lösung dekantiert und der wasserunlösliche Teil mit wenig Methanol angerieben, wobei dieser kristallisierte. Aus Methanol Schmp. $169-170^{\circ}$. Ausb. 1.00 g (31% d. Th.).

$C_{14}H_{11}N_3$ (221.3) Ber. C 76.00 H 5.01 N 18.99 Gef. C 75.70 H 4.99 N 18.78

p-Cyan-diphenyl-diazomethan: *p-Cyan-benzophenon-hydrazon* wurde, wie beim *Phenyl- α -naphthyl-ke-ton-hydrazon* beschrieben, mit *Mangandioxyd* zum *p-Cyan-diphenyl-diazomethan* oxydiert. 5.00 g *Hydrazon* und 7.50 g *Mangandioxyd* in 75 ccm Chloroform lieferten

²⁶⁾ H. R. HEINZE und M. B. KNOWLES, J. org. Chemistry 19, 1131 [1954].

²⁷⁾ F. AHRENS, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2957 [1887].

eine rote Lösung der Diazoverbindung. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde ein roter zähflüssiger Rückstand erhalten. Versuche, daraus eine kristalline Diazoverbindung zu erhalten, blieben bislang erfolglos.

Zur Charakterisierung der Diazoverbindung wurde der *2,4-Dinitro-benzoesäureester des p-Cyan-diphenylcarbinols* dargestellt. Schmp. 162–164° (Cyclohexan).

$C_{21}H_{13}N_3O_6$ (403.3) Ber. C 62.53 H 3.25 N 10.42 Gef. C 62.62 H 3.36 N 10.27

Versuch der Reaktion von Phenyl- α -pyridyl-diazomethan mit Dichlorcarben: 17.5 g Phenyl- α -pyridyl-*keton-tosylhydrizon* wurden in 100 ccm Benzol gelöst und 0.20 Mol Kalium-*tert.*-butylat zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückfluß gekocht, während 60.0 ccm Methyltrichloracetat langsam zugetropft wurden. Zum Reaktionsgemisch wurde Wasser gegeben und die Benzollösung neutralgewaschen und auf Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand der Benzollösung wurde wieder mit Benzol aufgenommen, auf Aluminiumoxyd „neutral“ chromatographiert und mit Benzol eluiert. Dabei wurden 5.10 g *3-Phenyl-1.2.7 a-triaza-inden* (Schmp. 115°) erhalten (Ausb. 52% d. Th.). Aus dem übrigen dunkelgefärbten harzigen Rückstand konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.
