

ALEXANDER SCHÖNBERG und KLAUS JUNGHANS

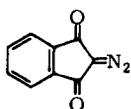
Über die Reaktion von Diphenyldiazomethan mit weitgehend säure- und wärmebeständigen Diazomethan-Derivaten

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

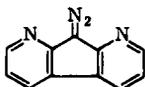
(Eingegangen am 7. September 1964)

Die relativ wärme- und säurebeständigen Diazomethan-Derivate I–IV reagieren beim milden Erwärmen (III und IV schon bei Raumtemperatur) mit Diphenyldiazomethan in sehr guten Ausbeuten zu den unsymmetrischen Azinen Va–d.

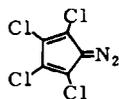
Diphenyldiazomethan reagiert bei den oben angegebenen Temperaturen lebhaft unter Stickstoffentwicklung mit den Diazomethan-Derivaten I–IV¹⁾ in 80–90-proz. Ausbeute zu den gemischten Azinen Va–d. Dianisyldiazomethan bildet mit IV – unter lebhafterer Reaktion als Diphenyldiazomethan – analog Ve. Die bisher noch nicht beschriebenen gemischten Azine Va–e sind farbig.



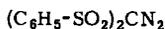
I



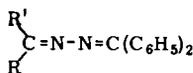
II



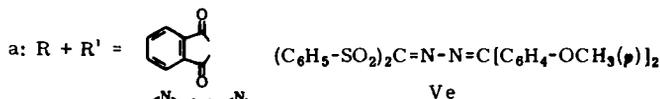
III



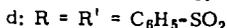
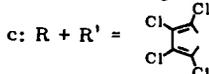
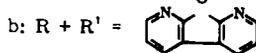
IV



Va-d



Ve



Die angenommene Struktur wurde im Falle von Vb durch eine unabhängige Synthese bewiesen: die Kondensation von 1,8-Diaza-fluorenon (II, O statt N₂) mit Benzophenonhydrazon in Triäthylenglykol lieferte ein mit Vb identisches Produkt.

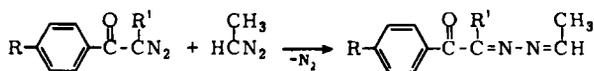
Die Bildung von unsymmetrischen Azinen bei der Reaktion von Diazomethan-Derivaten miteinander ist bereits beschrieben worden. So reagiert Diazoäthan mit den Diazoketonen VIa–c^{2,3)}, während Diazomethan diese Reaktionen nicht eingeht⁴⁾, was mit dem im Vergleich zu Diazoäthan verminderten nucleophilen Charakter des Diazomethans erklärt wurde³⁾.

1) Über die Säurebeständigkeit von I und II vgl. Versuchsteil, von III und IV i. c.¹⁰⁾

2) G. BADDELEY, G. HOLT und J. KENNER, Nature [London] **163**, 766 [1949].

3) P. YATES, D. G. FARNUM und D. W. WILEY, Tetrahedron [London] **18**, 881 [1962].

4) A. L. WILDS und A. L. MEADER, J. org. Chemistry **13**, 763 [1948].



VIa: R = H, R' = CH₃

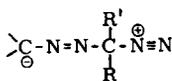
b: R = NO₂, R' = CH₃

c: R = NO₂, R' = H

Die Umsetzung mit VIb lieferte nach 16 Stdn. bei Raumtemperatur das gemischte Azin in 34-proz. Ausbeute³⁾; VIa reagierte noch langsamer²⁾.

Eine ähnliche, lebhaftere Reaktion zweier für sich in Lösung bei Raumtemperatur weitgehend beständiger Diazomethan-Derivate, wie wir sie beobachtet haben, scheint jedoch noch nicht bekannt gewesen zu sein. Unverkennbar handelt es sich bei I–IV um Diazoverbindungen, deren nucleophile Aktivität durch Substitution geschwächt ist.

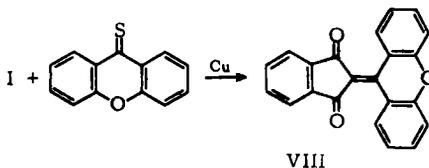
Die Bildung der Azine aus Diazoverbindungen im Dunkelprozeß wird gewöhnlich über VII³⁾ oder einen ähnlichen Komplex als Zwischenstufe formuliert.



VII

Die Frage, welche der eingesetzten Diazoverbindungen den entwickelten Stickstoff abspaltet, ließe sich mit markierten Diazomethan-Derivaten⁵⁾ wahrscheinlich klären.

I ist kürzlich beschrieben worden⁶⁾. Wir hatten es auf fast demselben Wege (vgl. Versuchs- teil) schon früher erhalten und die Konstitution durch Umsetzung mit Xanthion zum bekannten VIII⁷⁾ sichergestellt.



Dem Herrn SENATOR FÜR WIRTSCHAFT, Berlin, danken wir bestens für die finanzielle Unterstützung, Frau Dr. U. FAASS danken wir für die Durchführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

α-Diphenylmetylen-β-[indandion-(1.3)-yliden-(2)]-hydrazin (Va): 2.0 g 2-Diazo-indandion-(1.3) (I)⁶⁾ und 2.5 g Diphenyldiazomethan wurden in 50 ccm Benzol kurz auf 30–40° erwärmt, wobei lebhaftere Gasentwicklung eintrat. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde die tieforangefarbene Lösung eingedampft und der Rückstand in warmem Äthanol aufgenommen. Nach einigen Stdn. bei –10° erhielt man 3.5 g (89%) Va, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 152°.

C₂₂H₁₄N₂O₂ (338.3) Ber. C 78.10 H 4.17 N 8.28 Gef. C 78.30 H 4.44 N 8.45

α-Diphenylmetylen-β-[1.8-diaza-fluorenyliden-(9)]-hydrazin (Vb)

a) 0.7 g 9-Diazo-1.8-diaza-fluoren (II)⁸⁾ und 1.0 g Diphenyldiazomethan wurden in 30 ccm Benzol 30 Min. zum Sieden erhitzt und die heiße Lösung bis zur beginnenden Trübung

⁵⁾ Vgl. z. B. K. CLUSIUS und U. LÜTHI, *Helv. chim. Acta* **40**, 445 [1957].

⁶⁾ M. REGITZ und G. HECK, *Chem. Ber.* **97**, 1482 [1964].

⁷⁾ A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA und M. E. E.-D. SOBHY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3377 [1953].

mit Petroläther (40–60°) versetzt. Nach dem Erkalten erhielt man 1.0 g (77%) *Vb*, gelbe Kristalle vom Schmp. 238–239° (Zers.) (aus Benzol).

$C_{24}H_{16}N_4$ (360.3) Ber. C 80.00 H 4.48 N 15.55 Gef. C 80.11 H 4.72 N 15.39

b) 0.2 g *1.8-Diaza-fluoren*⁹⁾ und 0.2 g *Benzophenonhydrazon* wurden in 20 ccm Triäthylenglykol auf 150° erwärmt und die rote Lösung nach dem Erkalten mit 100 ccm Wasser versetzt. Nach 15 Stdn. wurde das Wasser dekantiert, der ölige Rückstand in Benzol aufgenommen, dieses über Magnesiumsulfat getrocknet und warm auf ein geringes Volumen eingengt. Nach dem Erkalten erhielt man 0.05 g *Vb*, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Substanz 239°.

α-Diphenylmethylen-β-tetrachlorcyclopentadienyliden-hydrazin (Vc): 1.0 g *Tetrachlor-diazocyclopentadien* (III)¹⁰⁾ in 30 ccm Benzol wurden mit 1.0 g *Diphenyldiazomethan* in 20 ccm Benzol bei Raumtemperatur versetzt. Sofort setzte eine heftige Gasentwicklung ein, die nach ca. 10 Min. abklang. Es wurde eingedampft und der rote Rückstand in wenig warmem Petroläther (40–60°) aufgenommen. Nach dem Erkalten erhielt man 1.5 g (87%) *Vc*, tiefrote Kristalle vom Schmp. 119°.

$C_{18}H_{10}Cl_4N_2$ (396.1) Ber. C 54.58 H 2.55 Cl 35.81 N 7.07
Gef. C 54.60 H 2.76 Cl 35.97 N 7.13

α-Diphenylmethylen-β-[bis-benzolsulfon-methylen]-hydrazin (Vd): 1.0 g *Bis-benzolsulfon-diazomethan* (IV)¹⁰⁾ und 0.7 g *Diphenyldiazomethan* wurden in 30 ccm Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach beendeter Gasentwicklung (ca. 5 Stdn.) wurde zum Sieden erhitzt und mit viel Petroläther versetzt. Nach dem Erkalten filtrierte man 1.2 g (80%) *Vd* ab, gelbe Kristalle vom Schmp. 158°.

$C_{26}H_{20}N_2O_4S_2$ (488.6) Ber. C 63.91 H 4.12 N 5.73 S 13.12
Gef. C 63.78 H 4.29 N 5.91 S 13.28

α-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-methylen]-β-[bis-benzolsulfon-methylen]-hydrazin (Ve): 1.6 g *Bis-benzolsulfon-diazomethan* (IV)¹⁰⁾ und 1.3 g *Bis-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan* wurden gemeinsam in 30 ccm Benzol bei Raumtemperatur gelöst, wobei unter lebhafter Gasentwicklung Reaktion eintrat. Nach Abklingen der Reaktion (20–30 Min.) wurde kurz zum Sieden erhitzt und mit Petroläther versetzt. Nach dem Erkalten erhielt man 2.3 g (85%) *Ve*, gelbe, faserige Kristalle vom Schmp. 162°, die sich nach dreitägigem Stehenlassen in Berührung mit der Mutterlauge in derbe, orangefarbene Kristalle vom gleichen Schmp. umwandelten.

$C_{28}H_{24}N_2O_6S_2$ (548.6) Ber. C 61.29 H 4.41 N 5.10 S 11.69
Gef. C 61.18 H 4.28 N 5.10 S 11.77

2-Xanthyliden-indandion-(1.3) (VIII): 1.0 g *Xanthion* und 0.9 g *I* wurden in 50 ccm Xylol mit 3 g *Kupferpulver*¹¹⁾ 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Filtrat der heißen Lösung ergab nach dem Erkalten 0.7 g (45%) *VIII*, schwarzrote Kristalle vom Schmp. 230° (Lit.⁷⁾: 230°).

Säurebeständigkeit von I: Eine Lösung von 0.20 g *I* in 10 ccm *Eisessig* wurde nach 12 Stdn. mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde neutralgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft: man erhielt 0.18 g *I*; Schmp. und Misch-Schmp. 149° (aus Benzol/Petroläther).

Säurebeständigkeit von II: 0.20 g *II* wurden in 10 ccm *Salzsäure* (1 Tl. konz. Säure und 4 Tle. Wasser) bei Raumtemperatur gelöst. Nach 15 Stdn. wurde mit verd. Kalilauge neu-

⁸⁾ A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, Chem. Ber. **95**, 2137 [1962].

⁹⁾ J. DRUEY und P. SCHMIDT, Helv. chim. Acta **33**, 1080 [1950].

¹⁰⁾ F. KLAGES und K. BOTT, Chem. Ber. **97**, 735 [1964].

¹¹⁾ Produkt der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

tralisiert. Der Rückstand des Filtrats (0.19 g) ergab aus Ligroin (100–140°) unverändertes *II*, Schmp. und Misch-Schmp. 95°.

*2-Diazo-indandion-(1.3)(1)*⁶⁾: *Indandion-(1.3)* wurde in Methanol suspendiert und mit der äquimol. Menge Natriummethylat in Methanol versetzt. Zu der dunkelroten Lösung wurde bei 0° unter Rühren die äquimol. Menge *Tosylazid* in wenig Methanol auf einmal gegeben. Nach 45 Min. Rühren bei 0–5° wurde abgesaugt und der Rückstand mit siedendem Benzol ausgekocht. Filtration über Tierkohle ergab eine hellgelbe Lösung, aus der nach Einengen und Erkalten *I* nahezu analysenrein in schwachgelben Prismen vom Schmp. 148–149° (Lit.⁶⁾: 149°) ausfiel (45%). (Beim Arbeiten in Äthanol erhielten wir ein unreineres, sehr viel schwerer zu reinigendes Produkt.) *I* ist bei Normaldruck sublimierbar.

$C_9H_4N_2O_2$ (172.1) Ber. C 62.80 H 2.34 N 16.28 Gef. C 62.96 H 2.47 N 16.63