

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XXXVII¹⁾

Diazogruppen-Übertragung auf 2,3-Diphenylthiiren-1,1-dioxid mit Diazoalkanen

Manfred Regitz* und Bernd Mathieu

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Straße, D-6750 Kaiserslautern

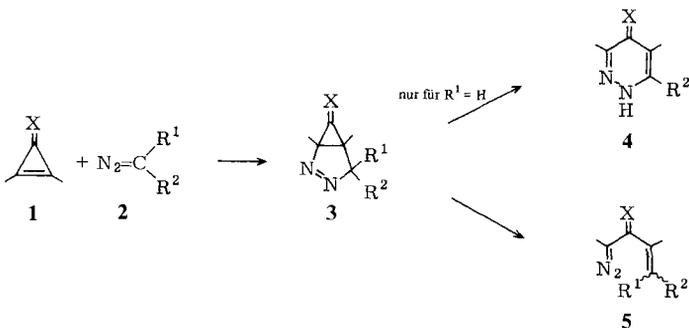
Eingegangen am 5. November 1979

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XXXVII¹⁾

Diazo Group Transfer onto 2,3-Diphenylthiirene 1,1-Dioxide with Diazoalkanes

The thiirene 1,1-dioxide **6** reacts with diazoalkanes (**2a – d**) not only under diazo group transfer to give **9a** or **10b** and **c** but also under loss of sulfur dioxide to form pyrazoles (**11b, c** and **8d**). The bicycles **7** are intermediates of both reactions.

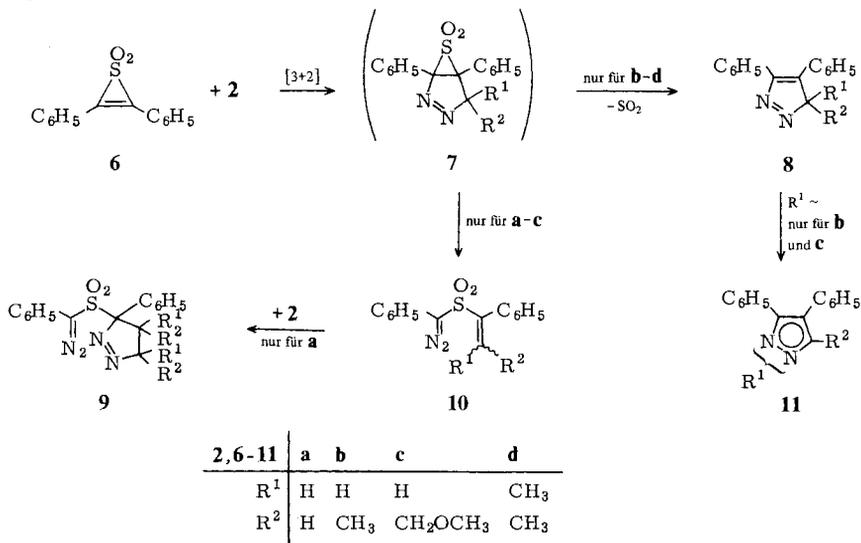
Cyclopropene und Cyclopropenone **1** gehen mit Diazoalkanen **2** [3 + 2]-Cycloaddition zu 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen **3** ein, die teils isoliert werden können^{1–4)}, teils aber auch substituentenbedingt oder durch die Reaktionsbedingungen gefördert Isomerisierungsreaktionen eingehen.



Die Cycloaddukte von Diazomethan und monosubstituierten Diazomethanen bevorzugen die Isomerisierung zu den 1,4-Dihydropyridazinen **4** (Basenkatalyse)^{1,3–6)}, während für Bicyclen aus disubstituierten Diazomethanen die Umwandlung in Allyldiazoverbindungen **5** typisch ist^{1–4,7,8)}. Als Abschluß unserer Arbeiten auf diesem Gebiet berichten wir anschließend über das Verhalten von 2,3-Diphenylthiiren-1,1-dioxid (**6**) gegenüber Diazoalkanen.

6 liefert mit Diazomethan (**2a**) im Molverhältnis 1 : 2 – nur so erreicht man den völligen Umsatz von **6** – das (α -Diazobenzylsulfonyl)pyrazolin **9a** (95%). Das erste Mol Diazomethan führt also in einer normalen Diazogruppen-Übertragung⁹⁾ über den Bicyclus **7a** zum Sulfonyldiazomethan **10a**; das zweite Mol des Reagenzes addiert sich dann sehr schnell regiospezifisch an dessen Kohlenstoff-Doppelbindung zu **9a**, so daß keine Chance zur Isolierung von **10a** besteht. Das CO-

analoge Diphenylcyclopropanon dagegen reagiert mit Diazomethan ausschließlich im Sinne der Folge $1 \rightarrow 3 \rightarrow 4^{10}$)



Mit Diazoethan (**2b**) und 1-Diazo-2-methoxyethan (**2c**) findet man ein anderes Produktbild bei der Umsetzung mit **6**: Der Diazogruppen-Übertragung⁹⁾ mit der Bildung der (Allylsulfonyl)diazomethane **10b** und **c** (37 bzw. 27%) ist das Entstehen der Pyrazole **11b** und **c** (51 bzw. 17%) überlagert. Die Reaktionsverzweigung geht sicher von den Bicyclen **7b** und **c** aus, die einmal zu **10b** und **c** isomerisieren, zum anderen aber unter SO₂-Abspaltung in die 3*H*-Pyrazole **8b** und **c** übergehen; diese unterliegen dann noch der Protonenwanderung zu **11**. Selbst mit einem hohen Überschuss der Diazoalkane läßt sich die Umsetzung **10b, c** → **9b, c** nicht erzwingen.

Bei der Umsetzung von **6** mit 2-Diazoethan (**2d**) kehren sich die Verhältnisse völlig zu ungunsten der an sich gewünschten Diazogruppen-Übertragung (**6** → **7d** → **10d**) um. Der [3+2]-Cycloaddition des Diazoalkans zu **7d** folgt ausschließlich die SO₂-Abspaltung zu dem bereits bekannten 3*H*-Pyrazol **8d**¹¹⁾.

Diazodiphenylmethan, 9-Diazo-9-fluoren, 10-Diazo-9-anthron, Diazoessigsäure-ethylester, Diazoacetophenon, (Diazomethyl)diphenylphosphanoxid und (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester reagieren innerhalb von 14 Tagen nicht mit **6** in Methylenchlorid.

Die Konstitution aller neuen Verbindungen ist ausreichend durch analytische und spektroskopische Daten abgesichert (s. exp. Teil); sie bedürfen keiner besonderen Interpretation.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn *G. Haage* schulden wir Dank für die Aufnahme der Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm. – IR-Spektren: Beckman IR-20A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian NV14 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*¹²⁾.

Umsetzung von 6 mit Diazomethan (2a): Zu der Lösung von 2.4 g (10 mmol) **6**¹³) in 60 ml Methylenchlorid tropft man unter Rühren bei 0 °C die aus 6.2 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff bereitete Lösung von **2a** (ca. 1.3 g, 30 mmol)¹⁴) in Ether und beläßt 3 h bei -20 °C. Eindampfen i. Vak. liefert 3.1 g (95%) öliges 3-(α -Diazobenzylsulfonyl)-3-phenyl-1-pyrazolin (**9a**), das nach Zugabe von wenig Ether bei -20 °C kristallisiert. Orangerote Kristalle vom Schmp. 72–74 °C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Ether bei -20 °C). – IR (KBr): 2090 (C=N₂), 1340, 1330 (SO₂-antisymm.), 1155, 1135 cm⁻¹ (SO₂-symm.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05, 2.90 (jeweils dt, ²J_{H,H} = 14, ³J_{H,H} = 7 Hz, jeweils 1H, 4-H, 4.70 (t, ³J_{H,H} = 8 Hz, 5-H), 6.7–7.8 (m, Aromaten-H).

C₁₆H₁₄N₄O₂S (326.4) Ber. C 58.88 H 4.32 N 17.17 Gef. C 58.7 H 4.30 N 16.8

Umsetzung von 6 mit Diazoethan (2b): Zu der auf -30 °C gekühlten Lösung von 2.4 g (10 mmol) **6**¹³) in 50 ml Methylenchlorid tropft man unter Rühren die ebenfalls auf -30 °C gekühlte, aus 6.0 g *N*-Ethyl-*N*-nitrosoharnstoff bereitete Lösung von **2b** (ca. 1.4 g, 25 mmol) in Ether¹⁵) und beläßt 1 h bei -20 °C. Das nach Eindampfen i. Vak. verbleibende Kristallgemisch (4.0 g) wird an 120 g Kieselgel (Säule 80 × 2 cm) chromatographiert.

a) Eluieren mit 300 ml Chloroform liefert 1.1 g (37%) (α -Diazobenzyl)-(1-phenyl-1-propenyl)-sulfon (**10b**) als orangefarbenes Öl, das beim Behandeln mit Methylenchlorid/Petrolether (50–75 °C) kristallisiert. Orangerote Kristalle vom Schmp. 72 °C (Zers.) [aus Methylenchlorid/Petrolether (50–75 °C)]. – IR (KBr): 2090 (C=N₂), 1660, 1615 (C=C), 1330 (SO₂-antisymm.), 1180, 1140 cm⁻¹ (SO₂-symm.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68 (d, ³J_{H,H} = 7 Hz, CH₃), 6.9–7.6 (m, Aromaten-H, überlagert mit H-olefin).

C₁₆H₁₄N₂O₂S (298.4) Ber. C 64.41 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.1 H 4.75 N 8.2

b) Anschließendes Eluieren mit 300 ml Essigester liefert 1.2 g (51%) 3-Methyl-4,5-diphenylpyrazol (**11b**) als farblose Nadeln vom Schmp. 180 °C (aus Methanol) (Lit.¹⁶) 173–174 °C; Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Probe¹⁶).

Umsetzung von 6 mit 1-Diazo-2-methoxyethan (2c): Zu der auf 0 °C gekühlten Lösung von 2.4 g (10 mmol) **6**¹³) in 50 ml Methylenchlorid tropft man unter Rühren die ebenfalls auf 0 °C gekühlte, aus 5.2 g *N*-(2-Methoxyethyl)-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid bereitete Lösung von **2c** (ca. 0.9 g, 10 mmol) in Ether¹⁷) und beläßt 2 Tage bei 5 °C. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert (0.55 g nicht umgesetztes **6**), das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der gelbe ölige Rückstand (3.3 g) an 170 g Kieselgel (wassergekühlte Säule: 120 × 2 cm) chromatographiert.

a) Eluieren mit 600 ml Ether/Petrolether (50–75 °C) (1:1) liefert 0.90 g (27%) (α -Diazobenzyl)-(3-methoxy-1-phenyl-1-propenyl)-sulfon (**10c**) als orangefarbenes Öl, das bei -78 °C kristallisiert. Orangerote, analysenreine Kristalle vom Schmp. 66–68 °C (Zers.). – IR (KBr): 2090 (C=N₂), 1605 (C=C), 1325 (SO₂-antisymm.), 1170, 1135 cm⁻¹ (SO₂-symm.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.18 (s, OCH₃), 3.85 (d, ³J_{H,H} = 6 Hz, OCH₂), 6.9–7.7 (m, Aromaten-H, überlagert mit H-olefin).

C₁₇H₁₆N₂O₃S (328.4) Ber. C 62.18 H 4.91 N 8.53 Gef. C 62.4 H 4.86 N 8.2

b) Anschließendes Eluieren mit 1 l Ether liefert 0.45 g (17%) 3-(Methoxymethyl)-4,5-diphenylpyrazol (**11c**) als farbloses Öl, das in Methylenchlorid/Petrolether (50–75 °C) bei -78 °C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 141–142 °C (aus Methylenchlorid/Petrolether 50–75 °C). – IR (KBr): 3400–3100 (NH), 1605 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.31 (s, OCH₃), 4.40 (s, OCH₂), 7.0–7.5 (m, Aromaten-H), 11.50 (s, NH).

C₁₇H₁₆N₂O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.0 H 6.12 N 10.7

Umsetzung von 6 mit 2-Diazopropan (2d): Zu der aus 21.6 g frisch bereitetem Acetonhydrazon hergestellten Lösung von **2d** (ca. 2.1 g, 30 mmol) in Ether¹⁸) tropft man bei -10 °C die Lösung

von 2.4 g (10 mmol) **6**¹³) in 50 ml Methylenchlorid. Die unter Gasentwicklung verlaufende Umsetzung ist nach wenigen min beendet. Aus dem nach Eindampfen i. Vak. bei Raumtemp. verbleibenden Öl erhält man nach Lösen in 15 ml Methanol und mehrtägigem Kühlen bei -20°C 1.8 g (72%) 3,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-3H-pyrazol (**8d**). Farblose Kristalle vom Schmp. $126-127^{\circ}\text{C}$ (Zers.) (aus Methanol) (Lit.¹¹) 124°C). – IR (KBr): 1610 cm^{-1} (schwach, $\text{N}=\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s, CH_3), $6.9-7.8$ (m, Aromaten-H).

Literatur

- 1) XXXVI. Mitteil.: H. Heydt, K.-H. Busch und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1980**, im Druck.
- 2) A. Hartmann, W. Welter und M. Regitz, Tetrahedron Lett. **1974**, 1825.
- 3) M. Regitz, W. Welter und A. Hartmann, Chem. Ber. **112**, 2509 (1979).
- 4) D. H. Aue, R. B. Lorens und G. S. Helwig, J. Org. Chem. **44**, 1202 (1979).
- 5) B. Fröhlich und P. Bürgle, Tetrahedron Lett. **1965**, 2661.
- 6) T. Eicher und A. Löschner, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 295, sowie 899 (1966).
- 7) M. Franck-Neumann und C. Buchecker, Tetrahedron Lett. **1969**, 2659.
- 8) R. Breslow und M. Oda, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4787 (1972).
- 9) Zusammenfassung: M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 163 ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- 10) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson und J. Posner, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1320 (1965).
- 11) W. M. Williams und W. R. Dolbier, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3955 (1972).
- 12) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 13) L. A. Carpino, L. V. McAdams, R. H. Rynbrandt und J. W. Spiewak, J. Am. Chem. Soc. **93**, 476 (1971).
- 14) F. Arndt, Org. Synth., Coll. Vol. II, 165, sowie 461 (1948).
- 15) W. E. Parham und W. R. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **76**, 799 (1954); W. E. Parham, H. G. Braxton und P. R. O'Connor, J. Org. Chem. **26**, 1805 (1961).
- 16) R. Hüttel, K. Franke, H. Martin und J. Riedl, Chem. Ber. **93**, 1433 (1960).
- 17) C. Groth, E. Pfeil, E. Weinreich und O. Weissel, Liebigs Ann. Chem. **679**, 42 (1964).
- 18) A. C. Day, P. Raymond, R. M. Southam und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. C **1966**, 467.

[372/79]