

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XL¹⁾**1,3-Bis(diazo)-1*H*-phenalen-2(3*H*)-on**

Gerhard Maas, Otto Ganster, Manfred Regitz* und Bernd Eistert

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

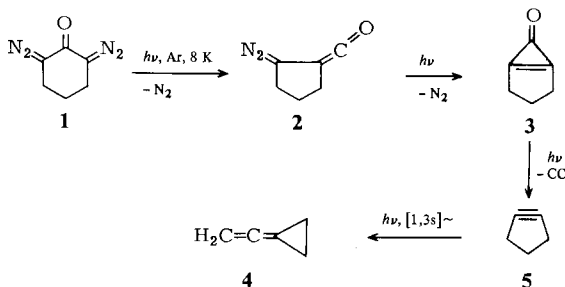
Eingegangen am 6. Mai 1981

Aus dem Triketonhydrat **8** und Tosylhydrazid im Molverhältnis 1:1 erhält man neben **6** als Hauptprodukt noch das 3-Diazo-1,2-diketon **9**. Die gleiche Umsetzung liefert bei einem Reaktandenverhältnis von 1:2 das 3-Diazo-1,2-diketon-tosylhydrazon **12**, dessen Alkalisplaltung zur Bildung der Titelsubstanz **13** führt. Von (Bromphenylsulfonyl)hydrazon **16** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, XL¹⁾**1,3-Bis(diazo)-1*H*-phenalen-2(3*H*)-one**

The triketone hydrate **8** reacts with tosyl hydrazide in a molar ratio of 1:1 to form **6** as the main product besides the 3-diazo-1,2-diketone **9**. At a molar ratio of 1:2 the same reaction yields the 3-diazo-1,2-diketone tosylhydrazone **12**, the alkaline cleavage of which leads to the formation of the title compound **13**. For the (bromophenylsulfonyl)hydrazone **16**, an X-ray structure analysis was performed.

Die Photolyse von 1,3-Bis(diazo)-1,3-diphenyl-2-propanon liefert je nach den Bedingungen entweder Diphenylcyclopropenon oder das durch dessen Decarbonylierung entstandene Diphenylacetylen²⁾. Ein vergleichbares Ergebnis erbrachte auch die Thermolyse von 2,4-Bis(diazo)-1,3,5-triketonen mit der Bildung von Diacetylenen; hierbei ist allerdings eine Cyclopropenon-Zwischenstufe nicht nachweisbar³⁾. Dem Versuch, diese Reaktionsfolge zur Erzeugung hochwinkelgespannter Cycloalkine heranzuziehen, blieb bisher der Erfolg versagt: Bestrahlt man das Bis(diazo)keton **1** in der Argonmatrix



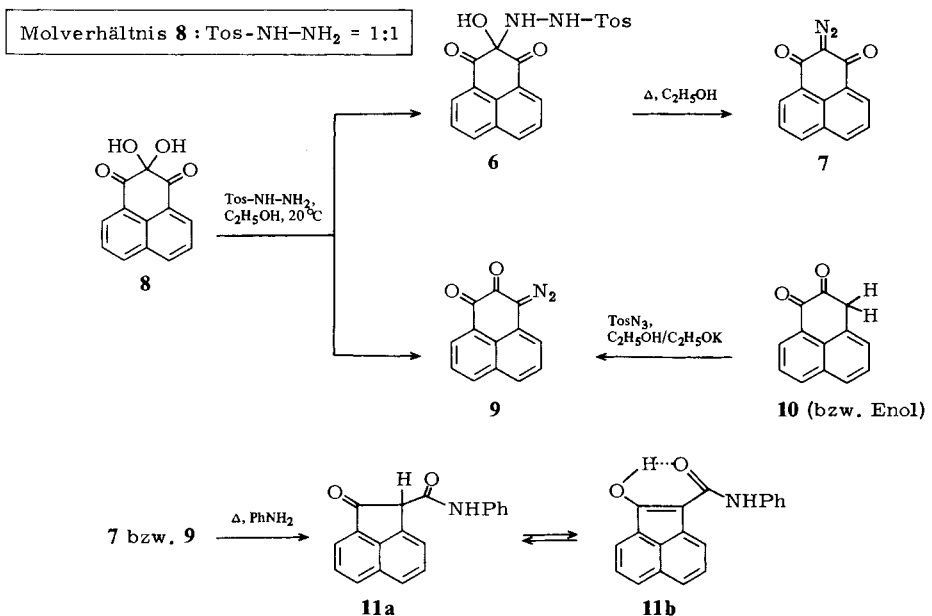
(274 nm), so läßt sich zunächst das durch Wolff-Umlagerung entstandene α -Diazoketen **2** nachweisen, das bei Fortdauer der Photolyse unter Stickstoffabspaltung in das Cyclopropenon **3** übergeht.

Dessen Decarbonylierung erfolgt mit kürzerwelligem Licht (> 254 nm) und liefert in eindeutiger Reaktion das Allen **4**. Für seine Bildung wird eine rasche [1,3s]-sigmatrope Umlagerung des primär gebildeten Cyclopentins **5** verantwortlich gemacht, das aber selbst unentdeckt blieb⁴⁾.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Synthese von 1,3-Bis(diazo)-1*H*-phenalen-2(3*H*)-on (**13**), dessen Matrixphotolyse⁵⁾ im Sinne der zuvor geschilderten Reaktion von **1** auf der Acenaphthin-Stufe enden sollte, da hier eine Umlagerung gemäß **5** \rightarrow **4** nicht möglich erscheint. Ausgangspunkt für die Herstellung von **13** ist die Bamford-Stevens-Reaktion mit Phenalentrion-hydrat **8**⁶⁾.

Isomere Diazo-1*H*-phenalendione **7** und **9**

Die 1:1-Umsetzung des Triketonhydrates **8** mit Tosylhydrazid bei Raumtemperatur liefert als Hauptprodukt (62%) das α -Hydroxy- α -(tosylhydrazino)- β -diketon **6**; erhitzt man dieses in Ethanol, so erfolgt Wasserabspaltung und Bamford-Stevens-Reaktion zum 2-Diazo-1,3-diketon **7**⁷⁾, womit **6** konstitutionell ausreichend abgesichert ist.

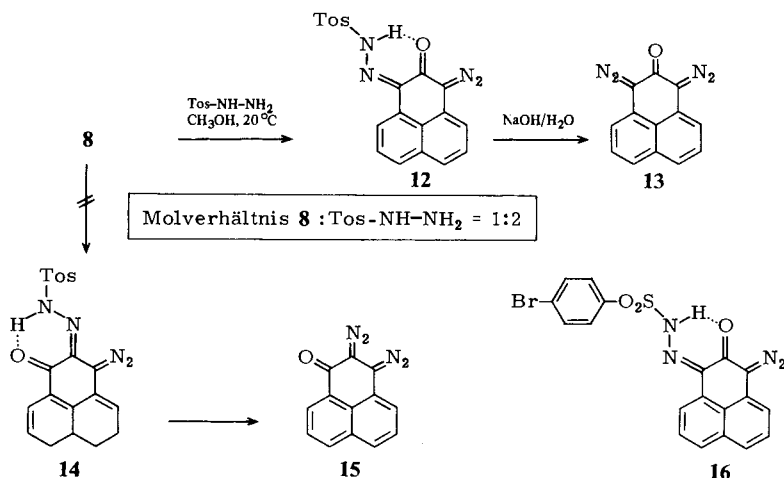


Als Nebenprodukt (9%) dieser Reaktion läßt sich das mit **7** isomere 3-Diazo-1,2-diketon **9** isolieren (IR-Daten s. Tab. 1), das auch auf unabhängigem Wege durch Diazogruppen-Übertragung⁸⁾ auf **10** in Ethanol/Kaliummethanolat synthetisiert werden konnte.

Die beiden isomeren Diazodiketone **7** und **9** gehen beim Erhitzen in Anilin Wolff-Umlagerung zum gleichen Acenaphthylenderivat **11a** ein, was der Erwartung entspricht. In Methanol steht das β -Oxocarbonsäureanilid **11a** mit dem Enol **11b** im Gleichgewicht, wie die Bildung eines grünen Komplexes mit Eisen(III)-chlorid erkennen läßt.

Bis(diazo)-Verbindung **13**

Im Gegensatz zur 1:1-Umsetzung werden bei der 1:2-Reaktion von **8** mit Tosylhydrazid die beiden äußeren CO-Gruppen als Reaktionszentren bevorzugt. Bei verlängerter Reaktionszeit, aber sonst vergleichbaren Bedingungen entsteht zu 72% das 3-Diazo-1,2-diketon-tosylhydrazone **12**, das auch durch Kondensation von **9** mit Tosylhydrazid zugänglich ist.



Die Spaltung des Tosylhydrazons **12** zur gesuchten 1,3-Bis(diazo)-Verbindung **13** erfolgt mit wäßriger Natronlauge (IR-Daten von **12** und **13** s. Tab. 1).

Von vornherein war nicht ausgeschlossen, daß bei der 1:2-Umsetzung von **8** mit Tosylhydrazid anstelle von **12** das isomere **14** gebildet wird, dessen Alkalisplaltung für das Entstehen der 1,2-Bis(diazo)-Verbindung **15** verantwortlich wäre.

Spektroskopisch ließ sich die Isomerenfrage nicht beantworten. Für **13** sollte man ein symmetrisches Aufspaltungsmuster im ¹H-NMR-Spektrum (AA'BB'CC') wie auch

Tab. 1. IR-Daten der Diazoverbindungen **9**, **12**, **13** und **16** (KBr), [cm⁻¹]

Diazoverbindung	C = N ₂	C = O
9	2098	1675, 1629, 1611
12	2075	1608
13	2089, 2062	1611
16	2105	1608

magnetische Äquivalenz der Diazokohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum erwarten. Die Schwerlöslichkeit der Substanz in allen gängigen Lösungsmitteln verhinderte jedoch die Problemlösung auf diesem Wege.

Die durchaus denkbare Isolierung eines stabilen 1,2-Bis(diazo)alkans (**15**) wäre von großem Interesse, da stabile Vertreter dieser Stoffklasse bislang nicht bekannt sind. Sie entstehen vermutlich als nur kurzlebige Zwischenstufen bei der Dehydrierung von 1,2-Bis(hydrazonen) oder der Bamford-Stevens-Reaktion von 1,2-Bis(tosylhydrazonen), gehen aber bereits während der Synthese unter spontaner N_2 -Abspaltung in entsprechende Acetylene über⁹⁾. Unter diesem Aspekt sowie im Hinblick auf die Bedeutung von **13** für die eingangs geschilderten Matrixexperimente sollte eine Röntgenstrukturanalyse des Bis(diazo)ketons durchgeführt werden. Da aber sowohl von diesem als auch dem zugehörigen Tosylhydrazon nur sehr schlechte Einkristalle erhalten wurden, die sich zudem noch im Röntgenstrahl zersetzten, wurde schließlich eine Röntgenstrukturanalyse des (4-Bromphenylsulfonyl)hydrazons **16** ausgeführt; es wurde analog **12** erhalten und liefert bei der Bamford-Stevens-Reaktion ebenfalls **13** (IR-Daten s. Tab. 1).

Röntgenstrukturanalyse von **16***)

Die Strukturanalyse bestätigt zunächst die Konstitution **16** und damit auch die des 1,3-Bis(diazo)ketons **13**; sie zeigt, daß es sich bei **16** um ein *syn*-Hydrazon handelt, wie man es aufgrund des Fehlens einer markanten NH-Valenzschwingung im IR-Spektrum (KBr) bereits vermuten konnte. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot des Moleküls, Abb. 2 gibt Bindungslängen und -winkel wieder.

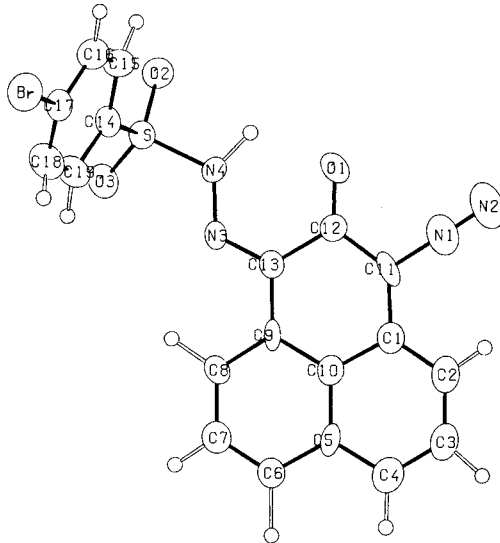


Abb. 1. ORTEP-Plot von **16**. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50051, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

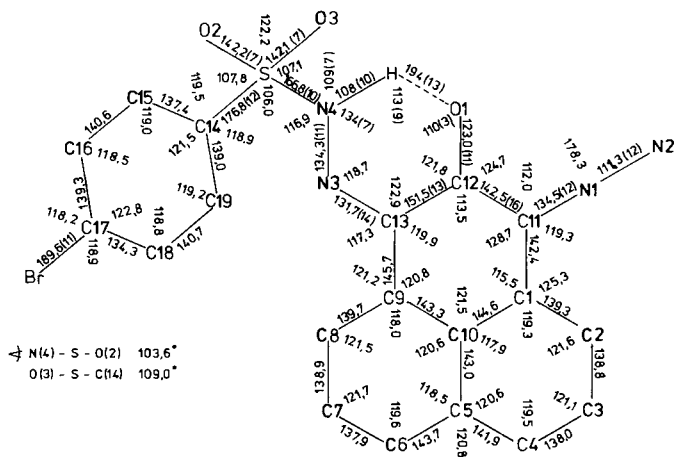


Abb. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in **16**. Die Standardabweichungen der Winkel betragen $\pm 0,7 - 1,2^\circ$, die der Abstände – soweit nicht angegeben – $\pm 0,12 - 0,17$ pm

Die *syn*-Anordnung an der C/N-Doppelbindung ermöglicht die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur Carbonylfunktion. Über intramolekulare N–H \cdots O-Bindungen dieses Typs ist vergleichsweise wenig bekannt¹⁰, doch scheinen kurze N \cdots O- und H \cdots O-Abstände [hier: N(4) \cdots O(1) 256(1) pm, H(N4) \cdots O(1) 194(13) pm] für sie charakteristisch zu sein. In einem anderen *syn*-Hydrazon, in dem ein Phosphorylsauerstoff als Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung fungiert, haben wir ähnliche Verhältnisse vorgefunden¹¹.

Bemerkenswert klein ist darüber hinaus der Winkel N4–H(N4)–O1 mit $113(9)^\circ$, selbst wenn man die naturgemäß hohe Standardabweichung berücksichtigt; derartige Abweichungen einer H-Brückenbindung von der Linearität sind offensichtlich selten. Koetzle¹² hat für eine intramolekulare N–H \cdots O-Bindung in 4-Hydroxy-L-prolin ebenfalls einen Wert von $113,2^\circ$ gefunden. Der über die intramolekulare Wasserstoffbrücke fixierte Sechsring O1–C12–C13–N3–N4–H(N4) ist, wie schon an den Interplanarwinkeln ersichtlich (s. Tab. 4), im wesentlichen eben. Von einer durch diese Atome definierten Kleinste-Quadrate-Ebene sind alle sechs Atome weniger als die vierfache Standardabweichung entfernt.

Eine ebene Anordnung nimmt auch die α -Diazocarbonylgruppierung ein, deren Bindungsgeometrie im Rahmen der Erwartungen liegt¹³.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. K. Fischer (Kristallographie der Universität des Saarlandes) danken wir für die Möglichkeit zur Benutzung des Einkristalldiffraktometers.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-20A. – Elementaranalysen: Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*¹⁴⁾.

Umsetzung von 2,2-Dihydroxy-1H-phenalen-1,3(2H)-dion (8) mit Tosylhydrazid (Molverhältnis 1 : 1): Zu der Lösung von 4.6 g (20 mmol) **8**¹⁵⁾ in 200 ml Ethanol gibt man die Lösung von 3.7 g (20 mmol) Tosylhydrazid¹⁶⁾ in 100 ml Ethanol und rührt 30 min bei Raumtemp. Man saugt ab, kocht das hellrote Produkt dreimal mit je 25 ml Aceton aus, wobei 4.9 g (62%) farbloses *2-Hydroxy-2-(tosylhydrazino)-1H-phenalen-1,3(2H)-dion (6)* verbleiben (>100°C langsame Zers.). Umkristallisieren aus sehr viel Acetonitril ist möglich. – IR (KBr): 3358 (OH), 3217, 3157 (NH), 1704, 1667 cm⁻¹ (CO).

C₂₀H₁₆N₂O₅S (396.4) Ber. C 60.60 H 4.07 N 7.07 Gef. C 60.3 H 3.91 N 7.5

Eindampfen des Acetonextraktes i. Vak. auf ca. 20 ml liefert 0.40 g (9%) rotes *3-Diazo-1H-phenalen-1,2(3H)-dion (9)* vom Zers.-P. 105°C (aus Aceton).

C₁₃H₆N₂O₂ (222.2) Ber. C 70.27 H 2.70 N 12.61 Gef. C 70.3 H 2.65 N 12.8

Umwandlung von 6 in 2-Diazo-1H-phenalen-1,3(2H)-dion (7): Die Lösung von 200 mg **6** in 10 ml Ethanol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und langsam abgekühlt, wobei man 59 mg (53%) hellgelbe Nadeln vom Zers.-P. 188–196°C (aus Eisessig) erhält. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Probe⁷⁾.

Diazogruppen-Übertragung auf 10: 1.0 g (5.0 mmol) fein gepulvertes **10**¹⁷⁾ gibt man zu der Lösung von 0.2 g (5 mmol) Kalium in 20 ml Ethanol, kühlt die tiefviolette Suspension im Eisbad auf 0°C und läßt unter Rühren 2.0 g (10 mmol) Tosylazid¹⁸⁾ in 10 ml Ethanol zufließen. Man rührt 2 h bei +5°C, weitere 2 h bei Raumtemp. und vervollständigt die Kristallisation von **9** durch Zutropfen von 20 ml Wasser. Absaugen, Waschen mit Wasser und wenig Ethanol liefert 0.80 g (71%) rotes **9** vom Zers.-P. 105°C (aus Aceton). IR-Vergleich mit der aus **8** und Tosylhydrazid erhaltenen Probe.

1,2-Dihydro-2-oxo-N-phenyl-1-acenaphthylencarboxamid (11a bzw. Enol 11b)

a) *Aus 7:* Zu 20 ml siedendem Anilin gibt man nach Maßgabe der Stickstoffentwicklung portionsweise 0.50 g **7**, läßt abkühlen, tropft die dunkelrote Lösung unter Rühren in 200 ml eisgekühlte 20proz. Salzsäure, saugt ab und wäscht den Rückstand mit Wasser säurefrei. Lösen in heißem Aceton, Zutropfen von Wasser, bis eine leichte Trübung auftritt und Verdampfenlassen des Solvens bei Raumtemp. im offenen Gefäß liefert 0.60 g (93%) rohes, gelbliches **11**. Weiteres Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether (35–75°C) liefert farblose Nadeln vom Schmp. 193 bis 194°C. – IR (KBr): 3247 (NH), 1718 (CO-Ring), 1670 cm⁻¹ (CO-Amid).

C₁₉H₁₃NO₂ (287.3) Ber. C 79.43 H 4.57 N 4.88 Gef. C 79.4 H 4.46 N 4.7

b) *Aus 9:* Aus 0.50 g **9** erhält man analog 0.60 g (93%) **11** vom Schmp. 194°C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

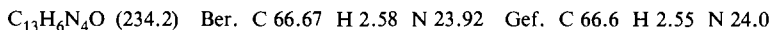
Umsetzung von 8 mit Tosylhydrazid (Molverhältnis 1 : 2): Zu der Lösung von 12.0 g (53 mmol) **8**¹⁵⁾ in 200 ml Methanol gibt man die Lösung von 22.9 g (106 mmol) Tosylhydrazid¹⁶⁾ in 200 ml Methanol (leicht erwärmen), rührt 3 d bei Raumtemp., saugt ab und wäscht den Rückstand gut mit Methanol nach. Ausb. 15.0 g (72%). *1-Diazo-3-(tosylhydrazono)-1H-phenalen-2(3H)-on (12)* als rote Nadelchen vom Zers.-P. 159°C (nach dreimaligem Auskochen mit je 200 ml Methanol und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol).

C₂₀H₁₄N₄O₃S (390.4) Ber. C 61.54 H 3.61 N 14.35 Gef. C 61.4 H 3.42 N 14.1

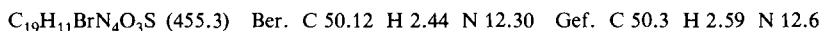
Zu **12** gelangt man auch, wenn die Suspension von 100 mg (0.45 mmol) feingepulvertem **9** in 10 ml Methanol mit 93 mg (0.50 mmol) Tosylhydrazid¹⁶⁾ 8 h bei 45–50°C gerührt wird. Reini-

gung wie im vorstehenden Versuch liefert 140 mg (80%) rotes **12** vom Zers.-P. 159 °C. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich.

1,3-Bis(diazo)-1H-phenalen-2(3H)-on (13): Die Suspension von 1.0 g (2.6 mmol) **12** in 50 ml 1 N NaOH (50 mmol) wird unter Lichtausschluß 10 h bei Raumtemp. gerührt. Man saugt ab, wäscht den Rückstand mit Wasser alkalifrei und trocknet i. Vak. im lichtgeschützten Exsikkator. Ausb. 0.60 g (100%) ockergelbe Nadeln, die bei 154 °C verpuffen (aus Chloroform/Methanol bei nur vorsichtigem Erwärmen).



1-(4-Bromphenylsulfonylhydrazono)-3-diazo-1H-phenalen-2(3H)-on (16): Zu der Lösung von 0.80 g (3.4 mmol) **8**¹⁵ in 20 ml Methanol gibt man die Lösung von 1.7 g (6.8 mmol) 4-Bromphenylsulfonylhydrazid¹⁹ in 15 ml Methanol, rührt 3 d bei Raumtemp., saugt ab und wäscht den Rückstand gut mit Methanol nach. Ausb. 0.55 g (35%) **16** als braune Kristalle vom Zers.-P. ≥ 195 °C (aus Chloroform/Ether).



Röntgenstrukturanalyse von 16: Brauchbare Kristalle wurden erhalten, indem man in eine Lösung von **16** in Chloroform langsam Ether diffundieren ließ. Der zu den Intensitätsmessungen benutzte Kristall war ein quadratisches Blättchen mit den Kantenlängen 0.03 · 0.19 · 0.19 mm.

Kristalldaten: $a = 1406.2(1)$ pm Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2)
 $b = 813.1(1)$ pm
 $c = 795.4(1)$ pm $D_{rön} = 1.725$ Mg m⁻³
 $\alpha = 89.69(1)^\circ$ Zahl der Formeleinheiten: 2
 $\beta = 101.11(1)^\circ$
 $\gamma = 100.79(1)^\circ$
 $V_{EL} = 876.2 \cdot 10^6$ pm³ $\mu(Mo-K_\alpha) = 2.631$ mm⁻¹

Tab. 2. Abschließende Lage- und thermische Parameter ($\times 10^4$) der schweren Atome in **16**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \dots + \beta_{33}l^2)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br	- 870 (1)	7086 (1)	1415 (2)	61 (1)	158 (2)	197 (2)	87 (2)	37 (2)	- 26 (4)
S	1601 (2)	1442 (3)	4208 (3)	38 (2)	91 (5)	136 (5)	28 (5)	35 (5)	- 23 (8)
O (1)	2205 (5)	- 227 (8)	- 284 (8)	43 (5)	153 (14)	162 (15)	- 2 (13)	6 (13)	-133 (23)
O (2)	932 (5)	- 89 (7)	4290 (9)	52 (5)	91 (12)	222 (16)	23 (12)	84 (14)	7 (22)
O (3)	2355 (5)	2113 (8)	5624 (8)	45 (5)	137 (13)	144 (14)	60 (13)	- 5 (13)	- 29 (21)
N (1)	3238 (6)	- 534 (10)	-2667 (11)	67 (7)	126 (17)	177 (19)	105 (17)	-10 (18)	- 18 (28)
N (2)	2875 (7)	- 1465 (12)	-3725 (11)	89 (8)	207 (21)	181 (21)	92 (21)	-36 (21)	-102 (33)
N (3)	3066 (5)	2001 (9)	2638 (9)	36 (5)	91 (14)	117 (16)	40 (14)	24 (15)	- 53 (24)
N (4)	2158 (5)	1084 (9)	2613 (10)	32 (5)	120 (16)	153 (17)	9 (14)	61 (15)	- 69 (26)
C (1)	4624 (7)	1525 (11)	-1347 (12)	46 (7)	84 (18)	144 (21)	58 (18)	38 (20)	12 (30)
C (2)	5163 (8)	1483 (12)	-2638 (13)	64 (8)	124 (20)	155 (23)	67 (21)	60 (22)	- 14 (34)
C (3)	6102 (8)	2442 (12)	-2514 (13)	67 (8)	132 (21)	171 (24)	65 (22)	91 (23)	- 6 (36)
C (4)	6530 (8)	3505 (12)	-1115 (13)	56 (8)	125 (20)	184 (24)	81 (22)	56 (22)	35 (35)
C (5)	6010 (7)	3598 (11)	233 (11)	47 (7)	91 (18)	87 (19)	72 (18)	55 (18)	6 (29)
C (6)	6443 (7)	4672 (11)	1718 (12)	40 (7)	112 (19)	131 (21)	40 (19)	21 (20)	- 20 (32)
C (7)	5923 (7)	4726 (11)	3015 (13)	51 (7)	86 (19)	173 (23)	40 (19)	50 (21)	1 (33)
C (8)	4991 (7)	3753 (11)	2932 (12)	38 (7)	85 (18)	134 (20)	26 (17)	14 (19)	- 48 (30)
C (9)	4514 (7)	2731 (10)	1495 (11)	44 (7)	85 (18)	73 (18)	66 (17)	25 (18)	- 39 (28)
C (10)	5046 (7)	2612 (11)	148 (11)	42 (7)	68 (17)	120 (20)	57 (17)	35 (19)	44 (28)
C (11)	3668 (7)	557 (11)	-1353 (11)	52 (7)	101 (19)	83 (19)	38 (19)	-37 (19)	- 90 (30)
C (12)	3045 (7)	602 (11)	- 145 (12)	34 (6)	86 (18)	136 (21)	37 (17)	35 (18)	- 8 (30)
C (13)	3516 (6)	1780 (11)	1381 (11)	35 (6)	78 (17)	114 (19)	40 (17)	20 (18)	- 5 (29)
C (14)	898 (7)	2988 (12)	3486 (12)	43 (6)	100 (18)	123 (19)	43 (18)	21 (18)	- 31 (30)
C (15)	- 66 (7)	2508 (12)	2652 (12)	39 (7)	144 (21)	135 (21)	3 (19)	31 (19)	10 (34)
C (16)	- 606 (7)	3749 (12)	2033 (13)	46 (7)	147 (21)	141 (21)	23 (20)	41 (20)	25 (34)
C (17)	- 134 (7)	5422 (12)	2256 (12)	35 (7)	133 (21)	116 (20)	68 (18)	- 2 (19)	- 34 (32)
C (18)	798 (8)	5903 (13)	3117 (13)	56 (8)	127 (21)	183 (24)	58 (21)	-13 (22)	2 (35)
C (19)	1351 (7)	4667 (12)	3703 (14)	48 (8)	102 (19)	213 (25)	24 (20)	19 (22)	- 50 (35)

Tab. 3. Lageparameter ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome in **16**. Die Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	B [10^4 pm 2]
H(2)	480	74	-367	3.3 (2.8)
H(3)	657	260	-346	2.6 (2.6)
H(4)	727	423	-97	4.3 (3.1)
H(6)	727	566	167	2.8 (2.6)
H(7)	628	554	406	3.5 (2.7)
H(8)	453	378	399	4.6 (2.9)
H(N4)	167	15	173	5.2 (3.1)
H(15)	-44	121	277	3.8 (2.7)
H(16)	-133	346	140	5.2 (3.2)
H(18)	114	689	276	7.3 (3.6)
H(19)	210	495	435	2.6 (2.5)

Tab. 4. Interplanarwinkel (Standardabweichungen) im Sechsring O1 - C12 - C13 - N3 - N4 - H(N4) von **16**

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C13 - N3 - N4 - H(N4)	-1(9)	H(N4) - O1 - C12 - C13	-2.8 (4.1)
N3 - N4 - H(N4) - O1	-2(13)	O1 - C12 - C13 - N3	-0.6 (1.6)
N4 - H(N4) - O1 - C12	4.5(10)	C12 - C13 - N3 - N4	3.4 (1.4)

Intensitätsmessung, Lösung und Verfeinerung der Struktur: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen wurden auf einem rechnergesteuerten Philips PW 1100 vorgenommen (Zr-gefilterte Mo- K_{α} -Strahlung, Meßzeit 0.3 s pro 0.01°; Reflexbreite (0.7 + 0.35 tan Θ)°; $\Theta/2\Theta$ -Scan). Drei Testreflexe (210, 221 und $\bar{2}02$), die jede Stunde angefahren wurden, zeigten eine kontinuierliche Intensitätsabnahme, die am Ende 12% betrug und linear korrigiert wurde. Im Bereich $0 < \sin \Theta/\lambda \leq 0.46$ wurden 1424 Reflexe vermessen, von denen später nur die 1090 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ in die Verfeinerungsprozedur einbezogen wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

Das Phasenproblem wurde mit einer geschärften Patterson-Synthese gelöst, in der das 4-Bromphenylsulfonyl-Fragment lokalisiert werden konnte. Der Rest des Moleküls wurde in zwei sukzessiven Fourier-Synthesen gefunden. Die Verfeinerung nach einer Block-diagonal-Least-squares-Methode^{20,21)} konvergierte bei $R = 0.042$, $R_w = [\sum w \Delta^2 F / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.043$. Das Gewichtssystem der beiden letzten Zyklen, in denen die schweren Atome anisotrop, die Wasserstoffatome (in einer ΔF -Synthese lokalisiert) isotrop verfeinert wurden, war $w = 1$ für $F_o \leq 24.3$, $w = 24.3/F_o$ für $F_o > 24.3$. Die abschließenden Atomparameter stehen in Tab. 2 und 3.

- 1) XXXIX. Mitteil.: *W. Bethäuser, M. Regitz* und *W. Theis*, Tetrahedron Lett. **1981**, 2535.
- 2) *B. M. Trost* und *P. J. Whitman*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7421 (1974).
- 3) *M. Regitz, H. J. Geelhaar* und *J. Hocker*, Chem. Ber. **102**, 1743 (1969).
- 4) *O. L. Chapman*, Pure Appl. Chem. **51**, 331 (1979), sowie private Mitteil. von *O. L. Chapman*, University of California, Department of Chemistry, Los Angeles/USA, vom 19. 2. 1981.
- 5) S. hierzu *O. L. Chapman, J. Gano, P. West, M. Regitz* und *G. Maas*, J. Am. Chem. Soc. **103**, (1981), im Druck.
- 6) Zur entsprechenden Reaktion von Ninhydrin s. *M. Regitz* und *G. Heck*, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).
- 7) *M. Regitz*, Liebigs Ann. Chem. **676**, 101 (1964).
- 8) *M. Regitz*, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 163 ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- 9) S. Lit.⁸⁾, und zwar S. 99 und 118.
- 10) *I. Olovsson* und *P.-G. Jönsson* in The Hydrogen Bond (herausgegeben von *P. Schuster, G. Zundel* und *C. Sandorfy*), 1. Aufl., Bd. II, S. 391, North-Holland-Publishing Company, Amsterdam 1976.
- 11) *G. Maas* und *R. Hoge*, Acta Crystallogr. Sect. B **36**, 499 (1980).
- 12) *T. F. Koetzle, M. S. Lehmann* und *W. C. Hamilton*, Acta Crystallogr. Sect. B **29**, 231 (1973); die hier erhaltenen Werte der intramolekularen NH···O-Bindung sind verlässlicher als unsere Werte, da es sich um die Ergebnisse eines Neutronenbeugungsexperimentes handelt.
- 13) S. Lit.⁸⁾, und zwar S. 8, sowie *A. Fitzgerald* und *L. M. Jensen*, Acta Crystallogr. Sect. B **34**, 828 (1978).
- 14) *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 15) *G. Errera*, Gazz. Chim. Ital. **43**/I, 583 (1913).
- 16) *K. Freudenberg* und *F. Blümmel*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 51 (1924).
- 17) *B. Eistert* und *H. Selzer*, Chem. Ber. **96**, 314 (1963).
- 18) *M. Regitz, J. Hocker* und *A. Liedhegener*, Org. Synth. **48**, 36 (1968).
- 19) *J. L. Abernethy, L. Yingoyan, J. Seay* und *J. Abu-Samra*, J. Org. Chem. **27**, 2528 (1962).
- 20) *M. W. Bartlett*, BLKLS, A Crystallographic Block-diagonal Least-Squares Program, ETH Zürich, Schweiz.
- 21) Die Rechnungen zur Strukturanalyse wurden auf einer TR 440 am Regionalen Hochschulzentrum der Universität Kaiserslautern ausgeführt.

[178/81]