

## 8. Azidiniumsalze

20. Mitteilung [1]

### Einführung der Diazogruppe mit Azidiniumsalzen in Hydroxy-arene und Hydroxy-hetarene

von Heinz Balli, Volkmar Müller<sup>1)</sup> und Ayten Sezen-Gezgin

Institut für Farbenchemie der Universität Basel  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(31. X. 77)

#### Diazo-Group Transfer to Hydroxy-arenes and Hydroxy-heterenes Using Azidinium Salts

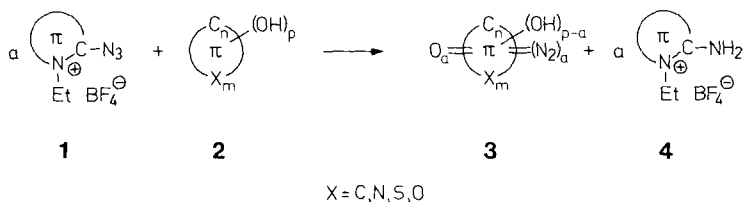
#### Zusammenfassung

Die Einführung der Diazogruppe mit 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat und 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat in Hydroxybenzole, Hydroxynaphthaline und einige Hydroxy-hetarene wird beschrieben. Der Anwendungsbereich dieser Methode im Vergleich mit der Tosylazid-Methode wird diskutiert.

In der vorangehenden Mitteilung [1] wurde die Möglichkeit der Diazogruppenübertragung mit Azidiniumsalzen auf reaktive Methylenverbindungen vorgestellt. Wir berichten hier über die Ausweitung dieser Methode auf Hydroxyarene und Hydroxyhetarene.

Bei der Diazogruppenübertragung mit Tosylazid auf bestimmte Hydroxyarene **2** (X=C) und Hydroxyhetarene **2** (X=N, S, O) besteht die Gefahr einer Folgekuppung der entstandenen Diazoverbindung mit dem Edukt zum Azofarbstoff [3] [4]. Mit den reaktiveren Azidiniumsalzen **1** [5] lässt sich bei günstiger pH-Wahl dieser Nachteil umgehen, wodurch nach *Schema 1* Diazoverbindungen leicht zugänglich sind. Bei genügender Aktivität der Azidiniumsalze sind auch Mehrfachübertragungen möglich. Der Mechanismus dieser Diazogruppenübertragung ist weitgehend abgeklärt [6].

Schema 1



<sup>1)</sup> Aus der Diplomarbeit V. Müller [2].

Die nachstehende *Tabelle* fasst die untersuchten Beispiele zusammen: Die wegen der grossen Lichtempfindlichkeit vieler Chinondiazoide erheblich schwankenden Ausbeuten liegen mehrheitlich bei 80-90%. Die erhaltenen Diazoverbindungen wurden - soweit neu - über IR.-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert. Strukturunsicherheiten bestehen im Hinblick auf tautomere Gleichgewichte. So ist z. B. für **3e** der Anteil an **3e'** unbekannt.

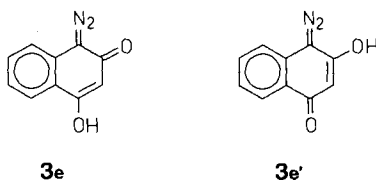


Tabelle. Diazoverbindungen aus Hydroxy-arenen und Hydroxy-hetarenen durch Diazogruppenübertragung

Hydroxyverbindung bzw. tautomere Oxoverbindung	Diazoverbindung	Ausbeute (%) mit Diazogruppenüberträger	
		Tosylazid	Azidiniumsalz
2-Naphthol ( <b>2a</b> )	1-Diazo-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin ( <b>3a</b> )	9 [3]	22
Resorcin ( <b>2b</b> )	4,6-Bisdiazo-cyclohex-1-en-3,5-dion ( <b>3b</b> )	-	31
Phloroglucin ( <b>2c</b> )	1,3,5-Trisdiazo-cyclohexan-2,4,6-trion ( <b>3c</b> )	-	96 [7]
Anthron ( <b>2d</b> )	9-Diazoanthron ( <b>3d</b> )	94 [8]	90
1,3-Dihydroxynaphthalin ( <b>2e</b> )	1-Diazo-2-oxo-4-hydroxy-1,2-dihydronaphthalin ( <b>3e</b> )	-	60
2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure ( <b>2f</b> )	1-Diazo-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin-3-carbonsäure ( <b>3f</b> )	-	90
2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäureanilid ( <b>2g</b> )	1-Diazo-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin-3-carbonsäureanilid ( <b>3g</b> )	-	80
1-Phenyl-3-methyl- <i>A</i> <sup>2</sup> -pyrazolin-5-on ( <b>2h</b> )	1-Phenyl-3-methyl-4-diazo- <i>A</i> <sup>2</sup> -pyrazolin-5-on ( <b>3h</b> )	-	97 [9]
1,2-Diphenyl-pyrazolidin-3,5-dion ( <b>2i</b> )	1,2-Diphenyl-4-diazo-pyrazolidin-3,5-dion ( <b>3i</b> )	-	82
3-Phenyl- <i>A</i> <sup>2</sup> -isoxazolin-5-on ( <b>2j</b> )	3-Phenyl-4-diazo- <i>A</i> <sup>2</sup> -isoxazolin-5-on ( <b>3j</b> )	-	77,5
Barbitursäure ( <b>2k</b> )	5-Diazoobarbitursäure ( <b>3k</b> )	67 [4]	83,5
2,6-Dihydroxypyridin ( <b>2l</b> )	3-Diazo-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridin ( <b>3l</b> )	-	85
2,4-Dihydroxychinolin ( <b>2m</b> )	3-Diazo-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin ( <b>3m</b> )	86 [10]	81
4-Hydroxycumarin ( <b>2n</b> )	3-Diazo-4-oxo-3,4-dihydrocumarin ( <b>3n</b> )	-	83
4-Hydroxythiocumarin ( <b>2o</b> )	3-Diazo-4-oxo-3,4-dihydro-thiocumarin ( <b>3o</b> )	-	80

Wir danken den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* (BRD) für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Allgemeines, s. [1].

*1-Diazo-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin (3a)*. Die wässrige Suspension von 1,44 g (10 mmol) feingepulvertem 2-Naphthol und 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat [5] wird 2 Std. bei 30° gerührt. Nach dem Ansäuern werden die öligen Harze und die orange Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Eindampfen der organischen Phase wird der Rückstand mit Methylcyclohexan bei 80° extrahiert. Beim Kühlstellen kristallisieren daraus sehr langsam gelbe Prismen (lichtgeschützt arbeiten!); 0,38 g (22%), Smp. 93-94° (aus Petroläther) (Smp. 94-95° [11]).

*4,6-Bisdiazo-cyclohex-1-en-3,5-dion (3b)*. 5,84 g (20 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat und 1,10 g (10 mmol) Resorcin in 40 ml Wasser (angesäuert mit 3 Tropfen 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden unter Rühren 25 Min. auf 55° erhitzt. Die rot-oranger Lösung wird mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform extrahiert und die organische Phase (zuletzt im Ölpumpenvakuum) eingedampft. Der Rückstand, der langsam zu kristallisieren beginnt, wird mit Petroläther (Sdp. 50-70°) ausgekocht; aus der gelben Lösung (ca. 500 ml) kristallisieren beim Abkühlen (gekühlt bis -40°) wattig verfilzte, gelbe Nadeln: 0,51 g (31%), Smp. 81-83° (aus Petroläther). Die Verbindung explodiert, wenn sie auf eine höhere Temperatur erhitzt wird. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 2151, 2105, 1623 *st.* - <sup>1</sup>H-NMR. (D<sub>2</sub>O): 7,44 (d); 5,88 (d, J = 10 Hz).

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (162,1) Ber. N 34,57% Gef. N 35,57%

*9-Diazoanthron (3d)*. Zu einer Lösung von 0,97 g (5 mmol) Anthron in 40 ml Methanol wurden unter Rühren zunächst 1,6 g (5,5 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat gegeben und dann, innerhalb 1 Std., soviel 2N Natriumacetatlösung, bis sich pH ~ 5,5 einstellt. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 1,08 g (90%), Smp. 285° (Zers.) (aus 1-Butanol) (280°, Zers. [8]).

*1-Diazo-2-oxo-4-hydroxy-1,2-dihydronaphthalin (3e)*. Eine Lösung von 0,16 g (1 mmol) 1,3-Dihydroxynaphthalin in 20 ml Äthanol wird unter Rühren mit 0,292 g (1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt und 3 Std. auf 40-45° erwärmt; nach Stehen über Nacht im Kühlschrank wird der Niederschlag abgesaugt, bei 40° i.V. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert: 0,11 g (60%), Smp. 190° (Zers.). - IR. (KBr): 2095 cm<sup>-1</sup> (N=N).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (186,2) Ber. C 64,5 H 3,2 N 15,0% Gef. C 64,8 H 3,1 N 15,0%

*1-Diazo-2-oxo-1,2-dihydronaphthalin-3-carbonsäure (3f)*. Eine Suspension von 0,94 g (5 mmol) 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäure in 27 ml Wasser/Methanol/Eisessig 20:5:2 wird unter Rühren mit 1,46 g (5 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, auf 50° erwärmt und über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i.V. getrocknet und aus Eisessig (Aktivkohle) umkristallisiert: 0,96 g (90%), Smp. 183-185° (182-183° [12]). - IR. (KBr): 2130 cm<sup>-1</sup> (N=N).

*1-Diazo-2-oxo-dihydronaphthalin-3-carbonsäureanilid (3g)*. Eine Lösung von 1,32 g (5 mmol) 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäureanilid in 25 ml Wasser/Dimethylformamid/Äthanol 3:2:1 wird unter Rühren mit 1,18 g (5 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat [5] versetzt, auf 40° erwärmt und mit 2N Natriumacetatlösung auf pH=6 eingestellt; nach 30 Min. Kühlung wird das Produkt abgesaugt, i.V. bei 40° getrocknet und aus Äthanol kristallisiert: 1,16 g (80%), Smp. 160-161°. - IR. (KBr): 2120 cm<sup>-1</sup> (N=N).

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (289,3) Ber. C 70,57 H 3,84 N 14,53% Gef. C 70,32 H 4,00 N 14,71%

*1,2-Diphenyl-4-diazo-pyrazolidin-3,5-dion (3i)*. Eine Suspension von 0,63 g (2,5 mmol) 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-pyrazolidin in 38 ml Wasser/Äthanol/Eisessig 20:15:3 wird mit 0,73 g (2,5 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, unter Rühren 10 Min. auf 50° erwärmt, 3 Std. im Kühlschrank stehengelassen und hierauf das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i.V. getrocknet und aus Methanol/Wasser 1:5 umkristallisiert: 0,57 g (82%), Smp. 108-109°. - IR. (KBr): 2140 cm<sup>-1</sup> (N=N).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (278,3) Ber. C 64,7 H 3,6 N 20,1% Gef. C 65,1 H 3,9 N 20,1%

*3-Phenyl-4-diazo-Δ<sup>2</sup>-isoxazolion-5-on (3j)*. Eine Lösung von 1,61 g (10 mmol) 3-Phenyl-5-oxo-Δ<sup>2</sup>-isoxazolion in 20 ml Aceton und 10 ml 2N Schwefelsäure wird bei 30° unter gutem Rühren mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, nach 15 Min. auf 10 ml eingeeengt

und die gelben Kristalle abfiltriert: 1,46 g (77,5%), Smp. 73-74°. Aus Petroläther gelbe Prismen, Smp. 75°.

$C_9H_5N_3O_2$  (187,2) Ber. C 57,75 H 2,70 N 22,45% Gef. C 58,00 H 3,09 N 22,68%

**5-Diazobarbitursäure (3k).** Eine Suspension von 1,28 g (10 mmol) Barbitursäure in 30 ml 2N Schwefelsäure wird bei 50° mit 2,92 g (10 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat unter Rühren versetzt, die Temperatur etwa 5 Min. eingehalten und dann auf 90° erhöht. Beim Erkalten kristallisiert aus der schwach gelben Lösung die 5-Diazobarbitursäure in glitzernden Blättchen, die abfiltriert, mit eiskaltem Wasser, Methanol und Äther gewaschen und über Silikagel getrocknet wurden: 1,29 g (83,5%), Smp. (im Röhrchen) 271-275°. Aus Wasser (Tierkohle) farblose Blättchen vom Smp. 275-278° (280° [13]).

**3-Diazo-2,6-dioxo-1,2,3,6-tetrahydropyridin (3l).** Die Lösung von 0,147 g (1 mmol) 2,6-Dihydroxy-pyridin-hydrochlorid in 20 ml Äthanol wird unter Rühren mit 0,292 g (1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, 1 Std. auf 45-50° erwärmt, über Nacht im Kühlschrank auskristallisieren lassen und der Niederschlag abgesaugt, i.V. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert: 0,116 g (85%), Smp. 198-200°. - IR. (KBr): 2132  $cm^{-1}$  (N=N).

$C_5H_3N_3O$  (137,1) Ber. C 43,80 H 2,21 N 30,65% Gef. C 43,69 H 2,36 N 30,39%

**3-Diazo-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (3m).** Die Suspension von 0,161 g (1 mmol) 2,4-Dihydroxychinolin in 22 ml Dimethylformamid/Wasser/Äthanol 1:5:5 wird unter gutem Rühren mit 0,236 g (1 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat versetzt, bei 50° mit 2N Natriumacetatlösung auf pH ~ 5,5 gestellt, 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt, abgekühlt und das Produkt abgesaugt, gewaschen, i.V. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert: 0,151 (81%), Smp. 228° (228° [14]). - IR. (KBr): 2160  $cm^{-1}$  (N=N).

**3-Diazo-4-oxo-3,4-dihydrocumarin (3n).** Die Suspension von 0,162 g (1 mmol) 4-Hydroxycumarin in 30 ml Wasser/Äthanol 2:1 wird bei 40° unter Rühren mit 0,292 g (1 mmol) 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat versetzt, mit 2N Natriumacetatlösung auf pH ~ 4 gestellt, abgekühlt und das Produkt abgesaugt, i.V. getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert: 0,156 g (83%), Smp. 156-157° (156-157° [15]). - IR. (KBr): 2160  $cm^{-1}$  (N=N).

**3-Diazo-4-oxo-3,4-dihydrothiocumarin (3o).** Die Lösung von 0,178 g (1 mmol) 4-Hydroxythiocumarin in 15 ml Methanol wird bei 40° unter Rühren mit 0,236 g (1 mmol) 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat versetzt, 1 Std. bei 40° gerührt, im Eisbad tropfenweise mit Wasser verdünnt und über Nacht im Kühlschrank kristallisieren lassen; das Produkt wird abgesaugt, i.V. getrocknet und aus Methanol/Wasser 1:4 umkristallisiert: 1,63 g (80%), Smp. 110-112°. IR. (KBr): 2170  $cm^{-1}$  (N=N).

$C_9H_4O_2N_2S$  Ber. C 52,94 H 1,98 N 13,72 S 15,70%  
(204,2) Gef. „ 52,56 „ 2,22 „ 12,92 „ 15,46%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 19. Mitt.: H. Balli, R. Löw, V. Müller, H. Rempfler & A. Sezen-Gezgin, *Helv.* 61, 97 (1978).
- [2] V. Müller, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe 1963.
- [3] J. M. Tedder & B. Webster, *J. chem. Soc.* 1960, 4417.
- [4] M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* 676, 161 (1964); *Angew. Chem.* 79, 786 (1967).
- [5] H. Balli & F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
- [6] H. Balli, B. Hellrung & A. Kneubühler-Hof, *Helv.* 57, 1178 (1974).
- [7] W. Ried & H. Mengler, «Fortschritte der chemischen Forschung», Bd. 5/1, S. 15, Springer, Heidelberg 1965.
- [8] M. Regitz, *Chem. Ber.* 97, 2742 (1964).
- [9] H. Balli & R. Gipp, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 133 (1966).
- [10] M. Regitz & D. Stadler, *Liebigs Ann. Chem.* 687, 214 (1965).
- [11] E. Bamberger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 680 (1894).
- [12] R. Lesser & G. Gad, *Chem. Ber.* 58, 2556 (1925).
- [13] F. G. Fischer & E. Fahr, *Liebigs Ann. Chem.* 651, 70 (1962).
- [14] O. Süss & K. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 593, 91 (1955).
- [15] Ch. F. Huebnek & K. P. Ink, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 99 (1945).