

151. Azidinium-Salze

24. Mitteilung¹⁾

Thermolyse heterocyclischer Azidinium-tetrafluoroborate

von Martine Huys-Francotte²⁾ und Heinz Balli*

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johannsvorstadt 10, CH-4056 Basel

(12.VII.90)

Thermolysis of Heterocyclic Azidinium Tetrafluoroborates

The thermolysis of some azidinium salts was investigated. It led to a large variety of products which were isolated or identified by GC/MS. Reaction mechanisms are discussed to explain the product formation.

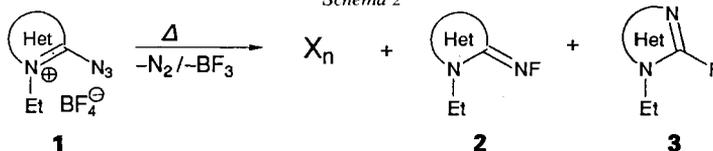
1. Einleitung und Problemstellung. – Aryl- und Heteroaryldiazonium-tetrafluoroborate lassen sich nach *Balz* und *Schiemann* [2] bei höherer Temperatur zu Aryl- und Heteroaryl-fluoriden dediazonieren (*Schema 1*).

Schema 1



In Analogie dazu wurde die Thermolyse heterocyclischer Azidinium-Salze **1** untersucht, mit dem Ziel, neben anderen Thermolyseprodukten X_n [3] neue Fluor-Verbindungen wie **2** und **3** zu gewinnen (*Schema 2*).

Schema 2



2. Ergebnisse. – Die Azidinium-Salze **4** [4a], **9** [4a], **15** [4a], **21** [4b] und **25** [4a] wurden mit der drei- bis fünffachen Menge getrockneten und gereinigten Seesands vermischt und in einer Kugelrohrdestillationsapparatur im Vakuum pyrolysiert. Die Produkte wurden in eine mit Trockeneis gekühlte Kugel destilliert. Ihre quantitative Bestimmung erfolgte durch GC, die Identifizierung der Produkte mittels GC/MS und durch Vergleich mit

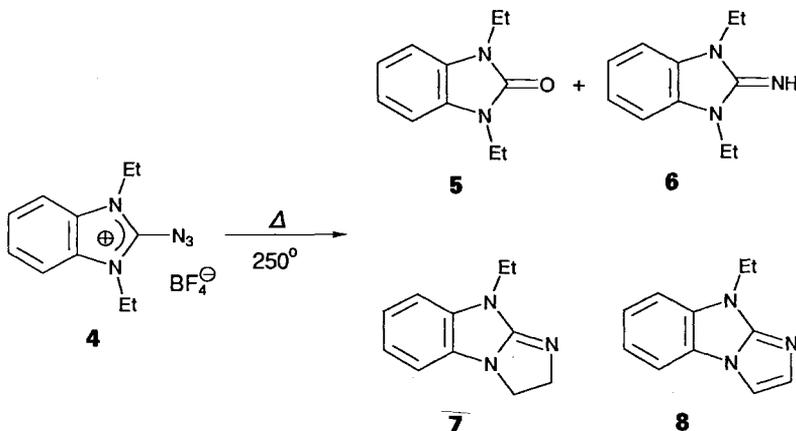
¹⁾ 23. Mitteilung: [1].

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

Referenzsubstanzen, die auf einem von der Thermolyse unabhängigen Weg hergestellt wurden.

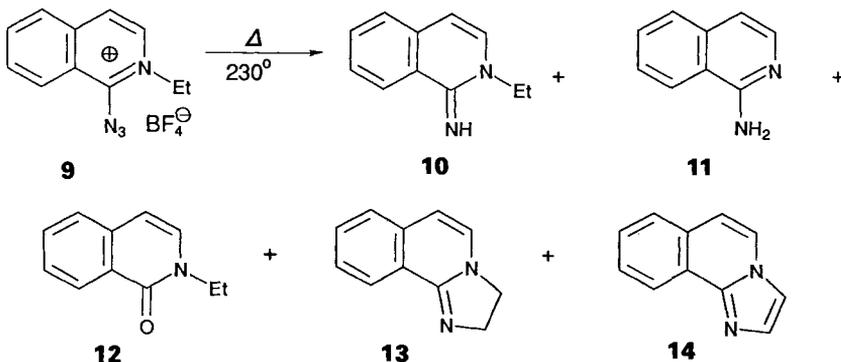
2.1. *Thermolyse des 2-Azido-1,3-diethylbenzimidazolium-tetrafluorborats (4)*. Bei der Thermolyse von **4** (Schema 3) wurden neben Spuren des Hydrolyseproduktes **5** drei weitere Produkte gebildet. Das Imin **6** (15%) wurde durch Vergleich (GC/MS) mit der Referenzsubstanz [5a] identifiziert, das Produkt **7** (9%) durch Säulenchromatographie abgetrennt und mit Hilfe seiner spektroskopischen Daten [6] charakterisiert und die Struktur von 9-Ethylimidazo[1,2-*a*]benzimidazol (**8**; 43%) durch Vergleich (GC/MS) mit dem durch Oxidation von **7** mit Selen hergestellten Produkt abgesichert.

Schema 3



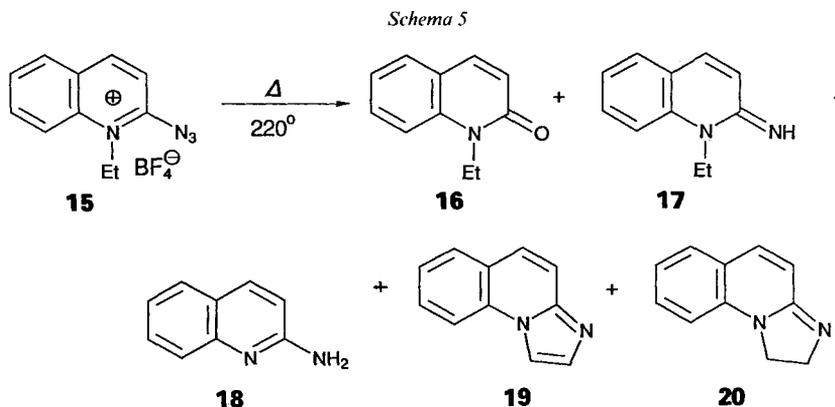
2.2. *Thermolyse des 1-Azido-2-ethylisochinolinium-tetrafluorborats (9)*. Die thermische Zersetzung von **9** ergab fünf Produkte (Schema 4); 2-Ethyl-1,2-dihydro-1-iminoisochinolin (**10**; 58%) wurde durch Säulenchromatographie isoliert und durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit der Referenzsubstanz [1] [5b] identifiziert. 1-Aminoisochinolin (**11**; 3,5%), das Hydrolyseprodukt **12** (4%), Imidazo[2,1-*a*]isochinolin (**14**;

Schema 4

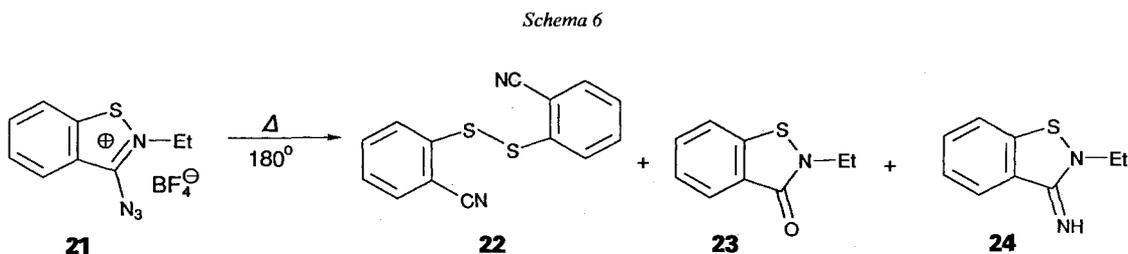


9%) und 2,3-Dihydroimidazo[2,1-*a*]isochinolin (**13**; 18,5%) wurden durch Vergleich (GC/MS) mit den hergestellten Referenzsubstanzen (*cf.* [7], [1], [8] bzw. [9]) identifiziert.

2.3. *Thermolyse des 2-Azido-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborats (15)*. Beim Erhitzen auf 220° zersetzt sich das Salz **15** in mindestens fünf verschiedene Produkte (*Schema 5*). Neben Spuren des Hydrolyseproduktes **16** (1,5%) wurden durch Vergleich (GC/MS) mit den Referenzsubstanzen 2-Aminochinolin (**18** [10]; 9%), 1-Ethyl-1,2-dihydro-2-iminochinolin (**17**; 54%) [5a] und Imidazo[1,2-*a*]chinolin (**19**; 4%) [8] identifiziert. 2,3-Dihydroimidazo[1,2-*a*]chinolin (**20**; 6%) [9] wurde mittels präp. DC abgetrennt und aufgrund seiner spektroskopischen Daten identifiziert.

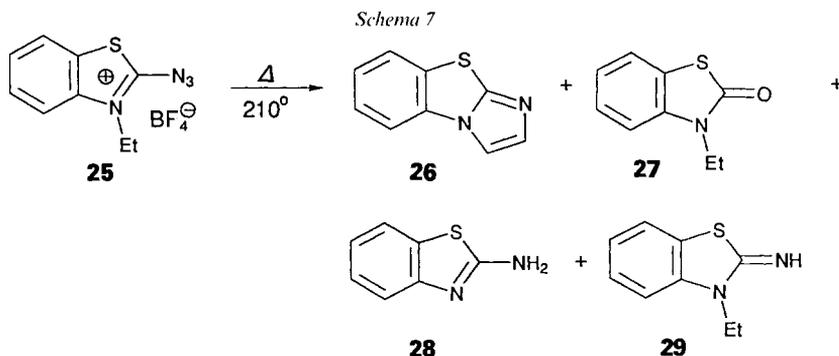


2.4. *Thermolyse des 3-Azido-2-ethylbenz[*d*]isothiazolium-tetrafluoroborats (21)*. Bei der Thermolyse von **21** konnten drei verschiedene Produkte in einer Gesamtausbeute von 69% identifiziert werden (*Schema 6*). Das Hauptprodukt **24** (41%) und das Hydrolyseprodukt **23** (9%) wurden durch Vergleich (GC/MS) mit Referenzsubstanzen [5b] identifiziert. Das Disulfid **22** (19%) wurde mittels präp. DC isoliert und anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert. Der Schmelzpunkt (102°), das IR- ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$



2220 cm^{-1}) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind identisch mit den Daten des nach Hünig *et al.* [11] hergestellten Produktes und im Massenspektrum (M^+ , 268) ist $M^+/2$ Basispeak (eine für ein Disulfid typische Fragmentierung) [12].

2.5. *Thermolyse des 2-Azido-3-ethylbenzothiazolium-tetrafluoroborats (25)*. Die Thermolyse von **25** ergab in geringer Menge (17%) eine Mischung von vielen Produkten. Vier

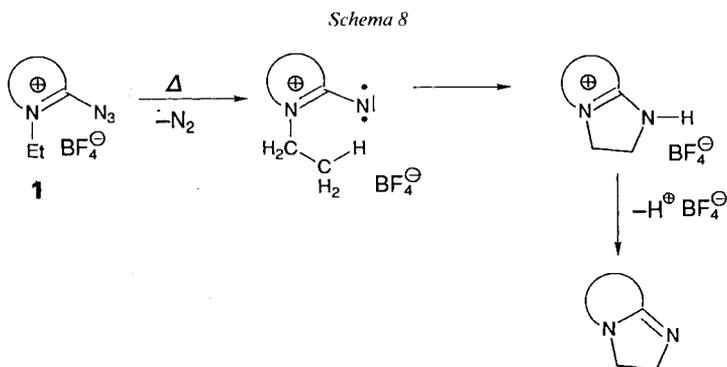


davon wurden durch Vergleich (GC/MS) mit Referenzsubstanzen identifiziert (Schema 7).

Neben Spuren von Imidazo[2,1-*b*]benzothiazol (**26**; 0,7%) [13] wurde die Anwesenheit von 2-Aminobenzothiazol (**28**; 1,4%) sichergestellt. Das Hydrolyseprodukt **27** und das Imin **29** [5a] wurden in einer Gesamtausbeute von 13% identifiziert.

3. Diskussion. – Die Thermolyse von Azidinium-tetrafluoroboraten ergibt eine breite Vielfalt von Produkten, aber nicht die erwarteten Fluoro-Verbindungen vom Typ **2** und **3**. In fast allen Fällen entsteht die Imino-Verbindung als Hauptprodukt durch thermische N_2 -Abspaltung, Bildung eines Singulett-Nitrens, das durch 'Intersystemcrossing' in das Triplett-Nitren übergeht, welches eine *intermolekulare* H-Abstraktion aus einer Et-Gruppe eingehen dürfte.

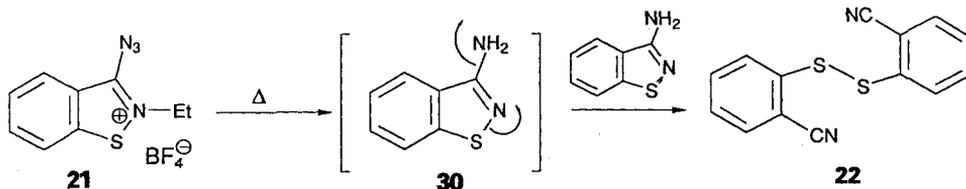
Bei der Thermolyse von **9**, **15** und **25** entstehen auch die entalkylierten Produkte **11**, **18** bzw. **28**, was typisch für die Beteiligung eines Triplett-Nitrens ist [1]. Als dritte Produkt-Klasse werden die Dihydroimidazo-heteroarene **7**, **13** und **20** beobachtet, die durch *intramolekulare* CH-Einschiebung des Nitrens entstanden sein dürften (Schema 8).



Beim Imidazobenzimidazol **8**, Imidazoisochinolin **14**, Imidazochinolin **19** und Imidazobenzthiazol **26** handelt es sich um Oxidationsprodukte dieser Dihydro-Verbindungen.

Bei der Thermolyse von **21** wird das Disulfid **22** gefunden. Seine Bildung lässt sich in Anlehnung an Ergebnisse von Hünig *et al.* [11] durch Spaltung der labilen (N–S)-Bin-

Schema 9



ung des 3-Aminobenz[*d*]isothiazols (**30**) erklären (Schema 9). Dieses Resultat macht deutlich, warum bei der Thermolyse von **21** kein entalkyliertes Produkt **30** beobachtet wurde.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.230-0.86) unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheiztisch (Reichert). Chromatographische Reinigung: PSC-Kieselgel-Fertigplatten oder Säulen mit Kieselgel 60 (0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM) für die Säulenchromatographie, beides *E. Merck*. IR: Perkin-Elmer 682 im KBr-Pressling (Angaben in cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$: VXR 400 (Varian); Angaben in ppm, J in Hz, interner Standard TMS. MS: V6-70-250-Gerät. GC: Perkin-Elmer 8320. GC/MS: HP 5790/HP 5970, 'crosslin-red-dimethylsilicone' Säule: HP-1 (12 m).

Thermolyse des 2-Azido-1,3-diethylbenzimidazolium-tetrafluoroborats (4). Es wurden 109 mg (0,36 mmol) **4** mit 350 mg getrocknetem und gereinigtem Seesand verdünnt und bei 250° thermolysiert. Das Destillat (49 mg) enthielt nach GC/MS-Analyse und Vergleich mit Referenzsubstanzen 1,3-Diethylbenzimidazol-2-on (**5**; 1%, m/z 190), 1,3-Diethyl-2-iminobenzimidazol (**6**; 15%; m/z 189), 2,3-Dihydroimidazo[1,2-*a*]benzimidazol (**7**; 9%; m/z 187) und Imidazo[1,2-*a*]benzimidazol (**8**; 43%; m/z 185). Nach Säulenchromatographie (Cyclohexan/AcOEt 1:1) wurden 4,9 mg (7,2%) von **7** isoliert. Schmp.: 255–257° (als Hydrochlorid) [6]. IR: 1660–1665 (C=N). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,46 (*t*, CH_3CH_2); 4,15 (*m*, CH_2N); 4,33 (*q*, CH_3CH_2); 4,46 (*m*, CH_2N); 7,06–7,58 (*m*, 4 arom. H). MS: 187 (72, M^+), 132 (100, $[M - 55]^+$).

Thermolyse des 1-Azido-2-ethylisochinolinium-tetrafluoroborats (9). Es wurden 36 mg (0,125 mmol) **9** mit 150 mg gereinigtem und getrocknetem Seesand verdünnt und bei 220° i. HV. thermolysiert. Das Destillat (21 mg eines leicht gelben Öls) enthielt nach GC/MS-Analyse und Vergleich mit Referenzsubstanzen 1-Aminoisochinolin (**11**; 3,5%; m/z 144), 2-Ethyl-1,2-dihydroisochinolin-1-on (**12**; 4%; m/z 173), 2-Ethyl-1,2-dihydro-1-iminoisochinolin (**10**; 58%; m/z 172), Imidazo[2,1-*a*]isochinolin (**14**; 9%; m/z 168) und 2,3-Dihydroimidazo[2,1-*a*]isochinolin (**13**; 18,5%; m/z 170). Durch Säulenchromatographie wurden 10,2 mg von **10** isoliert. Schmp. 149–150° (als tetrafluoroborat) [5b]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,35 (*t*, CH_3CH_2); 4,22 (*m*, CH_3CH_2); 7,4–8,4 (*m*, 6H); 7,9 (br. s, NH, Austausch mit D_2O). MS: 172 (24, M^+), 144 (100, $[M - \text{C}_2\text{H}_4]^+$).

Thermolyse des 2-Azido-1-ethylchinolinium-tetrafluoroborats (15). Es wurden 59 mg (0,206 mmol) **15**, verdünnt in 210 mg gereinigtem und getrocknetem Seesand, bei 220° unter Hochvakuum thermolysiert. Das Destillat (34 mg) enthielt nach GC/MS-Analyse und Vergleich mit Referenzsubstanzen 2-Aminochinolin (**18**; 9%; m/z 144), 1-Ethyl-1,2-dihydrochinolin-2-on (**16**; 1%; m/z 173), 1-Ethyl-1,2-dihydro-2-iminochinolin (**17**; 54%; m/z 172), Imidazo[1,2-*a*]chinolin (**19**; 4%; m/z 168) und 2,3-Dihydroimidazo[1,2-*a*]chinolin (**20**; 6%; m/z 170). Durch präp. DC (CH_2Cl_2) wurden 2 mg **20** isoliert. IR: 1640, 1580, 1560, 1450, 1300, 1070, 940, 750, 645. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,26 (*m*, CH_2N); 4,48 (*m*, CH_2N); 7,19–7,89 (*m*, 6H). MS: 170 (64, M^+).

*Thermolyse des 3-Azido-2-ethylbenz[*d*]isothiazolium-tetrafluoroborats (21).* Es wurden 66 mg (0,232 mmol) **21** mit 300 mg gereinigtem und getrocknetem Seesand verdünnt und bei 180° unter Hochvakuum thermolysiert. Das Destillat enthielt nach GC/MS-Analyse 2-Ethyl-3-iminobenz[*d*]isothiazolin (**24**; 41%; m/z 178), 2-Ethylbenz[*d*]isothiazolin-3-on (**23**; 9%; m/z 179) und 2,2'-Dithiodibenzonitril (**22**; 19%; m/z 268). Durch präp. DC

(CH₂Cl₂) und Umkristallisation in MeOH wurde **22** in Form farbloser Kristalle isoliert. Schmp. 103–104° [11]. IR: 2220 (C≡N), MS: 268 (100, M⁺); 134 (94, M⁺/2).

Thermolyse des 2-Azido-3-ethylbenzothiazolium-tetrafluorborats (25). Es wurden 127 mg (0,434 mmol) **25** mit 400 mg gereinigtem und getrocknetem Seesand verdünnt und bei 250° i. HV. thermolysiert. Das Destillat (20 mg) enthielt nach GC/MS-Analyse und Vergleich mit Referenzsubstanzen 3-Ethyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-on (**27**; m/z 179) und 3-Ethyl-2,3-dihydro-2-iminobenzothiazol (**29**; m/z 178) in einer Gesamtausbeute von 13%, 2-Aminobenzthiazol (**28**; 1,4%; m/z 150) und Imidazol[2,1-b]benzothiazol (**26**; 0,7%; m/z 174).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Balli, M. Huys-Francotte, F. Schmidlin, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 2045.
- [2] G. Balz, G. Schiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 1186.
- [3] L. Henn, D. M. B. Hickey, C. Moody, C. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1984**, *9*, 2189.
- [4] a) H. Balli, F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *647*, 1; b) J. Küng, Dissertation, Universität Basel, 1972.
- [5] a) H. Balli, B. Hellrung, H. Hinsken, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1174; b) H. Balli, A. Sezen-Gezgin, unveröffentlicht.
- [6] V. A. Anisimova, M. V. Levchenko, A. F. Pozharskii, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1986**, *7*, 918.
- [7] F. W. Bergstrom, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *515*, 34.
- [8] J. Hubert, H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3811.
- [9] R. Cookson, R. Rodway, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, *19*, 1854.
- [10] A. E. Tschitschibabin, D. P. Wilkowsky, M. I. Lapschin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 803.
- [11] S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *748*, 201.
- [12] J. Seibl, 'Massenspektrometrie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1974.
- [13] J. Parrick, K. Pearson, *Chem. Ind.* **1970**, 1261.