Monatshefte für Chemie Chemical Monthly

© by Springer-Verlag 1986

Über Reaktionen mit Betainen, 21. Mitt.¹ Über die Bildung von Formazylverbindungen durch Kupplung von S-Betainen mit 4-Nitrobenzol-diazonium-tetrafluorborat*

Erich Ziegler und Helga Wittmann

Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 5. Juli 1985. Angenommen 2. August 1985)

Reactions with Betaines, XXI1.

On the Formation of Formazyl Compounds by Coupling of S-Betaines with 4-Nitrophenyl-diazonium Tetrafluoroborate

Dimethylsulfonium acetic acid betaine (1) and thiolanium acetic acid betaine (4) react with 4-nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate (2) in aceticacid solution to give the formazyl compounds 3 and 5. Reaction of dimethylsulfonium- and thiolanium-trifluoroacetyl-methylide (9 and 11, resp.) with compound 2 leads to the phenylhydrazones 10 and 13, whereas trimethylammonium-trifluoroacetyl-methylide (14) reacts with formation of the formazane derivative 15.

[Keywords: 1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-dimethylsulfonium-formazane tetra-fluoroborate; 1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-trimethylammonium-formazane tetra-fluoroborate]

Einleitung

Wie in vorangegangenen Arbeiten^{1,2} am Beispiel von N- und S-Betainen gezeigt wurde, stehen Betaine mit zur Carboxylatgruppe α-ständigen H-Atomen in enger Beziehung zu den entsprechenden Yliden.

Die von uns aufgefundene Synthese³ von Di-acyl-N- und S-methyliden aus solchen Betainen mittels Trifluor- bzw. Trichloressigsäureanhydrid ist nur unter der Annahme interpretierbar, daß diese Betaine in Gegenwart stark polarer Reagenzien in ihrer tautomeren Ylidform reagieren. Abgesehen davon, daß die Reaktivität der Betaine stark von der

^{*} Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. K. Kratzl, Universität Wien, mit besten Wünschen zur Vollendung des 70. Lebensjahres gewidmet.

kationischen Komponente abhängt, läßt sich generell sagen, daß die Tendenz, in die Ylidform überzugehen, bei den S-Betainen viel stärker ausgeprägt ist als bei den entsprechenden N-Betainen 1.

Dieses Postulat konnte durch die folgenden experimentellen Ergebnisse noch weiter erhärtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die von uns aufgefundene Reaktion von Thetin 1⁴ und Betain⁵ mit Phenylisocyanat bei Temperaturen über 100° zu 2,4-Dioxo-1,3-diphenyl-5-(dimethylsulfonio)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidinolat bzw. 1,3-Diphenylimidazol-2,4-dion und die überraschende Beobachtung, daß dieselben Betaine^{1,3} schon bei Raumtemperatur mit Trifluor- bzw. Trichloressigsäureanhydrid heftig reagieren, haben uns veranlaßt, die Reaktivität von 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat (2) als stark elektrophiles Reagens gegenüber S- und N-Betainen zu untersuchen.

Da schon lange bekannt ist^{6,7}, daß CH-acide Verbindungen mit Diazoniumsalzen zu Phenylhydrazonen kuppeln, welche mit einem weiteren Molekül Diazoniumsalz unter Abspaltung eines Substituenten Formazylverbindungen bilden, war zu erwarten, daß auch Betaine, die im Gleichgewicht mit ihrer Ylidform vorliegen können zu einer solchen Reaktion befähigt sein sollten.

Vor allem Hünig und Boes⁷ haben gefunden, daß nicht nur Verbindungen, welche Prototropie zeigen, sondern auch solche mit reiner CH-Acidität zur Kupplung befähigt sind. Weiters ist diese Reaktion — abgesehen von speziellen Substituenteneinflüssen — stark pH-abhängig und am besten in saurem Milieu durchführbar. Die Autoren führen aus, daß die primäre Kupplung als Angriff des Diazoniumions am Carbeniat-C der Methylenverbindung erfolgt und zunächst zum Phenylhydrazon führt. Als wichtigste Folgereaktion tritt die Bildung von Formazylverbindungen ein. Da die Kupplung stets mit äquivalenten Mengen der Reaktanden durchgeführt wurde, muß das gebildete Hydrazon unter Abstoßung eines Substituenten rascher weiterreagieren, als die Methylenverbindung selbst. Sie folgern daraus, daß die rasche Formazylkupplung auf der momentanen Abspaltung eines Protons aus der schwach aciden HN-Bindung des Hydrazons erfolgt, wodurch die starke pH-Abhängigkeit verständlich wird.

Sowohl Thetin 1 als auch Thiolaniumbetain 4 reagieren mit 4-Nitrobenzol-diazonium-tetrafluorborat (2) in Eisessig bei 20° zu den Formazylderivaten 3 und 5. Wie wir durch mehrere Versuche festgestellt haben, führt die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 zu besseren Ergebnissen als bei Anwendung eines Überschusses an 2. Auch im vorliegenden Fall gelingt die Kupplung nur in saurem Milieu: Versucht man z. B. die Umsetzung von 4 mit 2 in Aceton, so bildet sich aus 4 nur das basische Tetrafluorborat 6.

Entsprechend unseren früheren Beobachtungen¹, wonach N-Betaine eine geringere Tendenz zur Bildung der Ylidform zeigen, verhalten sich Trimethylammonium- und Pyridiniumessigsäurebetain anders gegenüber 2. Hier werden sowohl in Eisessig als auch in Aceton keine Kupplungsprodukte, sondern ausschließlich die Tetrafluorborate der Betaine 7 und 8 erhalten.

Im folgenden haben wir auch die aus den entsprechenden Di-acyl-Sund N-methyliden herstellbaren Monoacyl-methylide 9^1 , 11^1 und 14^8 —da sie ebenfalls ausgeprägte Nucleophilie zeigen sollten — in die Untersuchungen miteinbezogen.

Da diese Ylide mit Säuren sofort unter Protonierung am Carbeniat-C Salze^{1,8} bilden, wodurch die Methylenaktivität verloren geht, wurden die Umsetzungen mit **2** in Aceton bzw. CH₂Cl₂ und nicht in Eisessig vorgenommen.

Beim Einsatz von 9¹ und 11¹ findet nur Addition von 2 am negativen Zentrum der Ylide statt, und die Reaktion bleibt bei den Phenylhydrazonen 10 bzw. 13 stehen. Eine nachfolgende Abspaltung des Trifluoracylrestes unter Bildung der entsprechenden Formazylverbindungen kann auf Grund der intensiven Rotfärbung der Ansätze nicht ganz ausgeschlossen werden. Es war aber nicht möglich, ein solches Produkt zu isolieren. Aus der Umsetzung von 11¹ mit 2 läßt sich als zweites Produkt das salzfreie Ylid 12 gewinnen, welches einen neuen Typ eines stabilen S-Ylides mit Azogruppierung darstellt.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{CH}_{3,(+)} \stackrel{(-)}{\smile} \stackrel{O}{\bigcirc} \\ \text{S-CH-C-CF}_3 + 2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_{3,(+)} \stackrel{O}{\smile} \\ \text{S-CH-C-CF}_3 \end{array} \\ \text{9} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_{3,(+)} \stackrel{O}{\bigcirc} \\ \text{N-NH-C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{array} \end{array} \right]^{(+)} \\ \text{BF}_{4}^{(-)} \\ \text{10} \end{array}$$

Eine Ausnahme stellt das Trimethylammonium-methylid 14^8 dar; hier resultiert nämlich aus der Umsetzung mit 2 schon in Aceton oder CH_2Cl_2 ausschließlich die dunkelrot gefärbte Formazylverbindung 15. In diesem Fall hat also das primär gebildete Phenylhydrazon mit einem weiteren Molekül 2 unter Abspaltung eines Trifluoracetyl-restes reagiert.

Die IR-Spektren von 3, 5 und 15 (siehe exp. Teil) sind in guter Übereinstimmung mit jenem von 3-Methyl-1,5-diphenylformazan⁹.

Wie Krollpfeiffer und Hartmann¹⁰ zeigten, reagieren Dialkylsulfonium-phenacyl-bromide in der Regel mit aromat. Diazoniumsalzen in mit Natriumacetat gepufferter, wäßriger Lösung unter Abspaltung der entsprechenden Dialkylsulfide und HBr zu 2,3-Diaryl-5,6-dibenzoyl-1,2,3,4-tetrazinen. Die primären Kupplungsprodukte konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht aufgefunden werden. Dagegen kuppelt Pyridinium-phenacyl-bromid¹¹ zum Benzolazo-phenacyl-pyridiniumbromid, welches durch Alkali in das entsprechende Ylid überführbar ist. Dieses Ylid dimerisiert erst beim Erhitzen über seinen Schmp. im Vak. unter Abspaltung von Pyridin zum Tetrazinderivat.

Diese experimentellen Befunde zeigen wieder deutlich, daß nicht nur grundsätzliche Unterschiede im reaktiven Verhalten zwischen den N- und S-Betainen auf Grund ihrer verschiedenen kationischen Komponente bestehen, sondern auch bei den entsprechenden N- und S-Methyliden die Stabilität stark von solchen Kriterien abhängig ist. Im Falle der Pyridinium-phenacyl-methylide ¹² ist eine gewisse Stabilisierung durch das mesomeriefähige Kation möglich. Dialkylsulfonium-phenacyl-methylide sind in der Regel als salzfreie Verbindungen nicht stabil, wie wir im Gegensatz zu anderen Autoren ¹³ zeigen konnten.

Dank

Wir danken Frau G. Koberwein vom hiesigen Institut für die Durchführung der Elementaranalysen und der Spektroskopischen Abteilung (Prof. Dr. H. Sterk) sowie Herrn Doz. A. Popitsch (Institut für Anorganische Chemie) für die Aufnahme der IR- bzw. MS-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Reaktanden werden in festem Zustand (Molverh. 1:1) vermengt, danach mit dem Lösungsmittel versetzt und bei 20° längere Zeit gerührt. Man isoliert die kristallinen Tetrafluorborate der Formazane bzw. Phenylhydrazone, die in Aceton noch am ehesten löslich sind, aber in Lösung nach kurzer Zeit den Beginn von rasch fortschreitender Zersetzung zeigen. Sie können daher nicht mehr in reiner Form zurückerhalten werden, weshalb es am günstigsten war die Rohprodukte nur mehrmals mit Eisessig bzw. Ethanol anzureiben. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat (2).

1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-dimethylsulfonium-formazan-tetrafluorborat (3)

Aus 0.3 g 1 und 0.47 g 2 in 3 ml Eisessig, 40 h. Rote Nadeln, die nach Auskochen mit Eisessig bei 189° (Zers.) schmelzen. Ausb. 0.27 g (30% d. Th.).

IR (KBr): 3240, 3120—2950 (breit), 1615, 1600, 1550, 1340 cm⁻¹.

1.5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-thiolanium-formazan-tetrafluorborat (5)

Aus 0.5 g 4 und 0.57 g 2 in 5 ml Eisessig, 53 h. Rote Nadeln, die nach Auskochen mit Eisessig bei 195° (Zers.) schmelzen. Ausb. 0.3 g (25.4% d. Th.).

 $C_{17}H_{17}BF_4N_6O_4S$. Ber. C 41.82 H 3.51 N 17.21 S 6.58. Gef. C 41.70 H 3.48 N 17.03 S 6.77.

IR (KBr): 3240, 3120—2980 (breit), 1615, 1600, 1550, 1340 cm⁻¹.

Basische Tetrafluorborate 6,7 und 8

Basisches Thiolaniumessigsäurebetain-tetrafluorborat 6

Aus 0.3 g 4 und 0.39 g 2 in 4 ml Aceton, 2 h. Gelbliche Kristalle aus Methanol, Ausb. 0.25 g, Schmp. 141° (Zers.).

 $C_{12}H_{21}BF_4O_4S_2$. Ber. C 37.90 H 5.57 S 16.87. Gef. C 37.78 H 5.74 S 16.84.

Basisches Trimethylammoniumessigsäurebetain-tetrafluorborat (7)

Aus 0.5 g Betain und 0.8 g 2 in 5 ml Eisessig, 24 h. Man saugt von wenig unverändertem 2 ab und versetzt die Mutterlauge mit Ether. Farblose Kristalle vom Schmp. 227—228° (Zers.), Ausb. 0.2 g.

Basisches Pyridiniumessigsäurebetain-tetrafluorborat (8)

Aus 0.2 g Pyridinbetain und 0.27 g 2 in 3 ml Eisessig oder Aceton, 6 h. Hellorange Nadeln aus Methanol, Schmp. 165° (Zers.), Ausb. 0.16 g.

$$C_{14}H_{15}BF_4N_2O_4$$
. Ber. C 46.42 H 4.17 N 7.77. Gef. C 46.39 H 4.45 N 7.88.

6, 7 und 8 sind leicht wasserlöslich, die wäßrigen Lösungen reagieren sauer.

I-(4-Nitrophenyl-hydrazo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-dimethylsulfonium-propantetrafluorborat (10)

Aus 0.2 g **9** und 0.28 g **2** in 5 ml CH₂Cl₂, 24 h. Gelbe Nadeln, die mehrmals mit Eisessig durchgerieben werden müssen. Schmp. 178° (Zers.), Ausb. 0.34 g (70.8% d. Th.).

$$\begin{array}{lll} C_{11}H_{11}BF_7N_3O_3S. & Ber. & C~32.30~H~2.71~N~10.27~S~7.82. \\ & Gef. & C~32.16~H~2.67~N~10.00~S~7.50. \end{array}$$

IR (KBr): 3 260, 3 180—3 060 (breit), 1 740 s, 1 606, 1 520, 1 345 cm⁻¹. MS: m/e 307 (100, M^+ -CH₃, -BF₄), 156 (32).

I-(4-Nitrophenyl-azo)-2-oxo-3,3,3-trifluor-1-thiolanium-1-yl-propanid (12) und I-(4-Nitrophenyl-hydrazo)2-oxo-3,3,3-trifluor-1-thiolanium-propantetrafluorborat (13)

Aus 0.3 g 11 und 0.3 g 2 in 3 ml Aceton, 1 h. Nach Stehen bei 0° fällt 12 kristallin an. Aus der eingedunsteten Mutterlauge kristallisiert 13 beim Anreiben mit Eisessig. Beide Fraktionen werden mehrmals mit Eisessig durchgerieben.

12: Schmp. 123° (Zers.), Ausb. 0.11 g.

C₁₃H₁₂F₃N₃O₃S. Ber. C 44.96 H 3.48 N 12.10 S 9.23. Gef. C 44.87 H 3.49 N 12.04 S 9.50.

IR (KBr): 1635 s, 1595, 1510, 1330 cm⁻¹. 13: Schmp. 178° (Zers.), Ausb. 0.23 g.

 $C_{13}H_{13}BF_7N_3O_3S$. Ber. C 35.88 H 3.01 N 9.66 S 7.37. Gef. C 35.60 N 3.01 N 9.72 S 7.99.

IR (KBr): 3 260, 3 100—2 800 (breit), 1 730 s, 1 605, 1 520, 1 350 cm⁻¹.

1,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3-trimethylammonium-formazan-tetrafluorborat (15)

Aus 0.2 g **14** und 0.22 g **2** in 3 ml Aceton, 6 h. Dunkelrote Nadeln, die mit Ethanol angerieben werden. Schmp. 226—227° (Zers.), Ausb. 0.1 g (23.8% d. Th.).

$$\begin{array}{cccc} C_{16}H_{18}BF_4N_7O_4. & Ber. & C~41.85~H~3.95~N~21.35. \\ & & Gef. & C~41.71~H~3.96~N~21.26. \end{array}$$

IR (KBr): 3120, 3080—2920 (breit), 1610, 1600, 1560, 1340 cm⁻¹.

Literatur

Wittmann H., Ziegler E., Sterk H., Peters K., Peters E. M., v. Schnering H. G., Monatsh. Chem. 20. Mitt. 116, 1189 (1985).

² Ziegler E., Wittmann H., Monatsh. Chem. 116, 821 (1985).

- Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. 112, 1333 (1981).
 Wittmann H., Beutel P., Ziegler E., Monatsh. Chem. 100, 1362 (1969).
- ⁵ Ziegler E., Wittmann H., Orlinger F., Monatsh. Chem. 96, 208 (1965).
- ⁶ Ried W., Angew. Chem. **64**, 391 (1952).
- ⁷ Hünig S., Boes O., Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 (1953).
- ⁸ Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. 113, 1451 (1982).
- Otting W., Neugebauer F. A., Z. Naturforsch. 23 b, 1064 (1968).
 Krollpfeiffer F., Hartmann H., Ber. dtsch. chem. Ges. 83, 91 (1950).
- 11 Krollpfeiffer F., Braun E., Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 89 (1937).
- 12 Kröhnke F., Angew. Chem. 65, 605 (1953).
 13 Wittmann H., Petio F. A., Z. Naturforsch. 29 b, 765 (1974).