

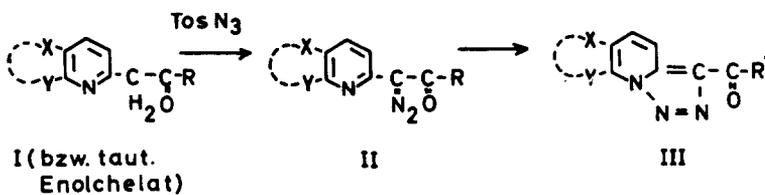
$\alpha$ -DIAZO-IMINE UND ISOMERE 1.2.3-TRIAZOLE DURCH DIAZOGRUPPEN-  
 ÜBERTRAGUNG UND DEREN UMWANDLUNG IN  $\alpha$ -DIAZO-IMONIUMSALZE (1)

Manfred Regitz

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes  
 Saarbrücken (Deutschland)

(Received 26 July 1965)

Heteroaromatische  $\alpha$ -Aryl-ketone der allgemeinen Formel I wer-  
 den bei der direkten Einführung der Diazogruppe mit Tosylazid  
 (2) in die v-Triazolo[3.4-a]pyridine (III) umgewandelt, ohne  
 daß sich deren lineare Isomere, die  $\alpha$ -Pyridyl-diazoketone II  
 nachweisen lassen (3). Analogen Triazol-Ringschluß zeigte die  
 exocyclische Azomethinbindung der "Mono-anile" trans-fixier-  
 ter  $\beta$ -Diketone vom Typ des Cyclohexandions-(1.3) bei der  
 Diazogruppenübertragung (3).





Reaktionspartner des Tosylazids ist das mesomere Anion V, das sich sowohl aus der vinylogenen Carbonamid-Form IV, als auch aus deren tautomerem Anil auf Zusatz von Äthanol/Kaliumäthylat zu bilden vermag, woraus ersichtlich ist, daß die Tautomerieprobleme dieser und anderer CH-aktiver Verbindungen für die Diazogruppenübertragung ohne Bedeutung sind. Unter den zuvor genannten Bedingungen werden IVa und b in hohen Ausbeuten in die gelben recht stabilen  $\alpha$ -Diazo-1-arylimino-indanone-(3) (VIa,b) umgewandelt.

Faßt man den Diazoanil-Triazol-Ringschluß als intramolekulare 1.3-dipolare Cycloaddition (5) des "Azeniumcarbeniat-Dipols" (VI Grenzformel B) an den C=N-Dipol auf, so sollte dieser durch Substituenten X erleichtert werden, die die Nucleophilie des Azomethin-Stickstoffs erhöhen.

Die Bestätigung dieser Vorstellungen erbrachte eine IVa bzw. b analoge Umsetzung der Arylamino-indenone IV c-e; sie liefert direkt die 3-Aryl-8-keto-indeno[1.2-d]-v-triazole (VII c-e), deren Rohprodukte nur mit wenig Diazoisomerem (VI c-e) verunreinigt sind. Die  $\alpha$ -Diazo-arylimine VIc u. d erhält man rein, wenn man an eine Beobachtung von O. Dimroth (6) anknüpfend, die Triazole (VIIc u. d) auf ihre Schmelzpunkte erhitzt.

Die Zuordnung der Struktur beider Isomerer (VI u. VII) erfolgt eindeutig auf Grund ihrer IR-Spektren, wie am Beispiel des Jod-substituierten  $\alpha$ -Diazo-imins (VIc; Abbildung 1) und Triazolo-indenons (VIIc; Abbildung 2) stellvertretend für alle anderen gezeigt wird. Die Ringspaltung des letzteren ist mit dem

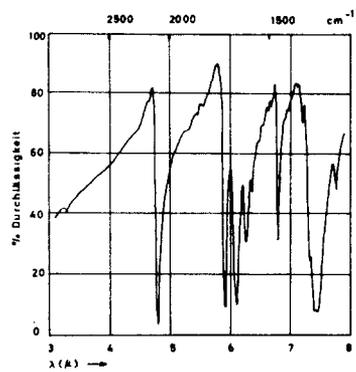


Abbildung 1

IR-Spektrum (KBr) des  
2-Diazo-1-[p-jod-phenyl-  
imino]-indanone-(3) (VIc)

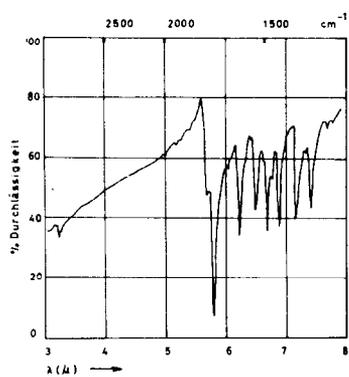


Abbildung 2.

IR-Spektrum (KBr) des  
3-[p-Jod-phenyl]-8-meto-  
indeno[1,2-d]v-triazols  
(VIc)

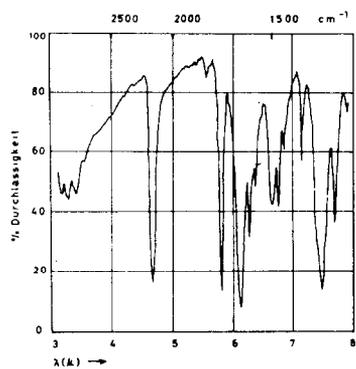
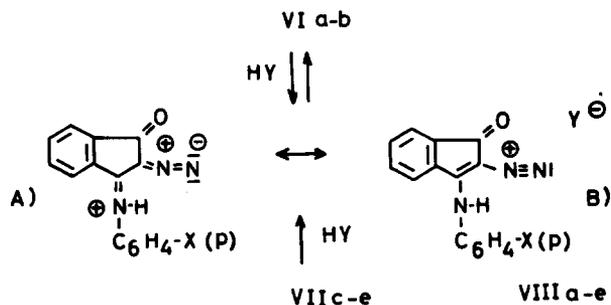


Abbildung 3

IR-Spektrum (KBr) des  
2-Diazo-1-[p-jod-phenyl-  
imonium]-indanone-(3)-  
perchlorats (VIII, Y = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Auftreten der charakteristischen Diazo- und C=N-Bande (2096 bzw.  $1642\text{ cm}^{-1}$ ) verbunden, während die CO-Bande erwartungsgemäß langwellig verschoben wird (von  $1730$  nach  $1695\text{ cm}^{-1}$ ).

Eine weitere Möglichkeit der Triazol-Ringspaltung besteht in deren Umsetzung mit starken Säuren HY wie Perchlorsäure und Bromwasserstoffsäure (60 %ig) bzw. HCl-Gas gesättigtem Äthanol, wobei Salze der 2-Diazo-3-arylimino-indanone-(1) (VIII c-e) erhalten werden (7). Auch die stabilen  $\alpha$ -Diazo-anile (VIa u. b) werden zu strukturell gleichen Imoniums Salzen protoniert (VIII a u. b).



a-e siehe Formelschema 1;  $\text{Y}^-$  siehe Tabelle

Das IR-Spektrum von VIIIc ( $\text{Y} = \text{ClO}_4$ ) (Abbildung 3) zeigt die typischen Strukturmerkmale eines derartigen Salzes: Neben Diazo- ( $2151\text{ cm}^{-1}$ ), Carbonyl- ( $1724\text{ cm}^{-1}$ ) und C=N-Bande ( $1637\text{ cm}^{-1}$ ) tritt im 3- bis  $3,5\text{ }\mu$ -Bereich NH-Absorption auf, die die Protonierung des Azomethin-Stickstoffs beweist (8). Eine gegenüber den  $\alpha$ -Diazo-anilen (VI a-e) beobachtete Verschiebung der Diazobande nach kürzeren Wellenlängen um etwa  $0,1\text{ }\mu$

(siehe Tabelle) deutet eine Erhöhung des Dreifachbindungscharakters der  $N_2$ -Gruppe gemäß Grenzformel VIII B an.

Auf Zusatz äquivalenter Menge wässr. Kaliumhydroxids zu VIII a-e erfolgt Deprotonierung, die bei VIIIa ( $Y = Cl$  bzw.  $ClO_4$ ) und VIIIb ( $Y = Br$  bzw.  $ClO_4$ ) zu den Diazoderivaten VIa u. b zurückführt. Bei allen anderen Diazo-imoniumsalsen (VIII c-e) muß noch mit einer nachträglichen Cyclisierung zu den Triazolen VII c-e gerechnet werden, die im Falle von VIIId ( $Y = ClO_4$ ) auch tatsächlich eintritt. VIc u. e dagegen sind bei analoger "Basenreaktion" von VIIIc ( $Y = ClO_4$  bzw.  $Cl$ ) und VIIIe ( $Y = Cl$ ) faßbar, cyclisieren aber bereits beim Erwärmen in n-Butanol zu den Triazolen VIIc u. e.

Tabelle: Einige Eigenschaften der 2-Diazo-1-arylimoniumindanon-(3)-salze (VIII a-e)

2-Diazo-imoniumsalz	Schmp. [°C]	Diazobande * (KBr) [ $cm^{-1}$ ]	Diazobanden von VI (KBr) [ $cm^{-1}$ ]
VIIIa $Y=Cl$	134 (Zers.)	2137	2096
$Y=ClO_4$	207 (Expl.)	2160	
VIIIb $Y=Br$	165-166 (Zers.)	2139	2096
$Y=ClO_4$	176 (Expl.)	2144	
VIIIc $Y=Cl$	155-156 (Zers.)	2141	2096
$Y=ClO_4$	207 (Expl.)	2151	
VIII d $Y=Cl$	138-146 (Zers.)	2137	2101
$Y=Br$	181 (Zers.)	2141	
$Y=ClO_4$	197 (Expl.)	2155	
VIII e $Y=Cl$	144-146 (Zers.)	2132	2092
$Y=Br$	120 (Zers.)	2132	

Die in Mull gemessenen Diazobanden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit diesen überein.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Eistert, danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Fräulein A. Liedhegener für ihre ausgezeichnete Mitarbeit.

#### Literatur

1. X. Mitteilung über Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, IX. Mitteilung, s. Lit. 3.
2. Th. Curtius u. Mitarbb., J.prakt.Chem.(2) 106, 66 (1923); ibid 112, 65 (1926) verwandten erstmals Sulfonylazide, und zwar Benzolsulfonylazid und Tosylazid zur Darstellung von Diazoverbindungen (Diazo-malonester-sulfonylamide). Später bedienten sich W.v.E. Doering u. C.H. De Puy [J.Amer. chem.Soc. 75, 5955 (1953)] des Tosylazids zur Synthese von Diazo-cyclopentadien, ehe diese Reaktion zu einer vielfältigen Synthese aliphatischer Diazoverbindungen ausgebaut wurde (s. auch M. Regitz, vorhergehende Arbeiten).
3. M. Regitz, Angew.Chem. 77, 428 (1965) u. Angew.Chem. Internat.Edit. 4, 431 (1965)
4. M. Regitz u. G. Heck, Chem.Ber. 97, 1482 (1964); weitere stabile  $\alpha$ -Diazo-imine und zwar  $\alpha$ -Diazo-N-sulfonyl-acetimidensäureester beschreiben P. Grünanger, P.V. Finzi u. C. Scotti, Chem.Ber. 98, 623 (1965).
5. Zusammenfassung R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 u. 742 (1963)
6. O. Dimroth, Liebigs Ann.Chem. 373, 336 (1910)
7. Eine analoge Spaltung beschrieben kürzlich G. Holt u. D.K. Wall (J.chem.Soc. (London) 1965, 1428) am 8-Oxindeno-[1.2-d]triazol mit HCl in Äther oder Acetonitril.
8. Vergl. auch H. Reimlinger, Angew.Chem. 75, 788 (1963) u. Chem.Ber. 97, 3493 (1964).