

DIE UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AZOVERBINDUNGEN,  
VIII.MITTEILUNG: DIE STRUKTUR DER BEI DER UMSETZUNG VON  
DIAZOALKANEN MIT 2.2'-AZOPYRIDIN UND 2.2'-AZOCHINOLIN  
ENTSTEHENDEN PRODUKTE<sup>1)</sup>

J.Markert<sup>2)</sup> und E.Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 2 August 1967)

Bei der Umsetzung von 2.2'-Azopyridin und 2.2'-Azochinolin mit Diphenyl-diazomethan oder Diazofluoren entstehen Produkte, denen von Colonna und Mitarbeiter zuerst<sup>3a)</sup> die Diaziridin-Struktur I, dann kürzlich<sup>3b)</sup> die Azomethinimin-Struktur II zugeordnet wurde. Wir konnten zeigen, daß die Umsetzung dieser Azoverbindungen mit Diazoalkanen (mit Ausnahme von Diazomethan<sup>4)</sup>) zu den Triazolinen III bzw. IV führt (Tabelle).

Für die bei der Umsetzung von 2.2'-Azopyridin und 2.2'-Azochinolin mit Diazoalkanen entstehenden Verbindungen müssen außer den von Colonna und Mitarbeitern diskutierten Strukturen I und II auch die Triazolin-Struktur III bzw. IV und die dipolare Struktur V in Betracht gezogen werden. Das Vorliegen der Triazolin-Struktur III bzw. IV ergibt sich aus folgenden experimentellen Befunden:

1) Die in der Tabelle angegebenen Absorptionswerte schließen die Diaziridin-Struktur I eindeutig aus, da für diese nur Absorptionen mit  $\lambda < 300 \text{ m}\mu$  zu erwarten sind<sup>5)</sup>.

2) Die aus Phenyl-diazomethan dargestellten Verbindungen gehen bei der Umsetzung mit Triphenylmethyl-perchlorat unter Abstraktion eines Hydrid-Ions in die farblosen Triazolium-Salze VIa bzw. VIIa über, die beim Behandeln mit  $\text{NaBH}_4$  in Acetonitril wieder in die Ausgangsverbindungen überführt werden können. Da die Abstraktion des Hydrid-Ions bei den dipolaren Strukturen II und V zu einem Ion mit doppelt-positiv geladenem C-Atom führen würde, beweisen diese Reaktionen das Vorliegen der Triazolin-Struktur III bzw. IV.

3) An die in der Tabelle angegebenen Verbindungen konnten in keinem Fall dipolarophile Agenzien (Acetylendicarbonsäureester, Phenylisocyanat und Diphenylketen) addiert werden<sup>6)</sup>, ein Befund der auch gegen das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen der Triazolin-Form III bzw. IV und der entsprechenden Azomethin-imin-Form spricht<sup>7)</sup>.

TABELLE: TRIAZOLINE III UND IV

Triazolín	Reakt.- Temp.	Schmp. [°C]	Ausb. [% d.Th.] <sup>b)</sup>	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon_{\text{mol}^c)}$
IIIa	36°	173-175	79	430	1100 <sup>d)</sup>
IIIb <sup>a)</sup>	110°	198	71	450	2700
IIIc <sup>a)</sup>	140°	215-217	20	438	2700
IVa	f)	198-200	89	440	7300
IVb <sup>a)</sup>	140°	248-250 <sup>e)</sup>	21	463,440	8700,9200
IVc	140°	223-226 <sup>e)</sup>	11	440	6300

a) Die Substanz wurde von Colonna und Mitarbeiter<sup>3)</sup> als Diaziridin bzw. Azomethin-imin beschrieben.

b) Bezogen auf die eingesetzte Azoverbindung.

c) Mit Ausnahme von IIIa in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen; angegeben wurden nur die Maxima zwischen 430 und 465  $\text{m}\mu$ .

d) Aufgenommen in Benzol; das Spektrum verändert sich während der Messung.

e) Die Verbindungen zersetzen sich etwas beim Umkristallisieren; sie konnten deshalb nicht völlig analysenrein erhalten werden.

f) Kochen unter Rückfluß in einem Gemisch Äthanol/Äther (3:1).

Durch kinetische Untersuchungen<sup>8)</sup> konnten wir nachweisen, daß die Umsetzung der Diazoalkane mit den heterocyklischen Azoverbindungen - im Gegensatz zur Annahme von Colonna und Mitarbeiter<sup>3b)</sup> - nicht nach einem "Diazo-Mechanismus" (Reaktion des Diazoalkans selbst mit der Azoverbindung), sondern nach einem "Carben-Mechanismus" (Spaltung des Diazoalkans in das Carben und N<sub>2</sub>, Angriff des Carbens an der Azoverbindung) abläuft. Dementsprechend bilden sich z.B. die Triazoline IIIa, b und IVa bei der Photolyse der Diazoalkane in Gegenwart der Azoverbindungen.

Das Triazolol IIIa ist in verd. Lösung an der Luft instabil. Beim Stehenlassen, besser beim Erwärmen in Benzol bildet sich - in Analogie zur Umsetzung der Azoverbindungen mit Diazomethan<sup>4)</sup> - N-Benzoyl-hydrazopyridin. Beim Erwärmen von IIIa in einem CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Gemisch in Gegenwart von NaClO<sub>4</sub> entsteht VIa.

Dem Fonds der Chemie danken wir für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

- 1) VII. Mitteilung: E.Fahr, K.Döppert, K.Königsdorfer und F.Scheckenbach, Tetrahedron im Druck; VI. Mitteilung: E.Fahr, K.Döppert und K.Königsdorfer, Tetrahedron **23**, 1379 (1967).
- 2) Teil der in Arbeit befindlichen Dissertation, Univ. Würzburg.
- 3) a) M.Colonna und A.Risaliti, Gazz.chim.ital. **89**, 2493 (1959);  
b) M.Colonna, P.Bruni und G.Guerra, Gazz.chim.ital. **97**, 1052 (1967).
- 4) Nach Angaben von Colonna und Risaliti<sup>3a)</sup> bilden sich bei der Umsetzung von 2.2'-Azopyridin bzw. 2.2'-Azochinolin mit Diazomethan Diazeptidin-Derivate. Von A.Katritzky und S.Musierowicz, J.chem.Soc.(London) **1966**, 78 konnte jedoch nachgewiesen werden, daß bei der Umsetzung N-Formyl-hydrazo-Verbindungen entstehen; s. dazu auch J.Markert, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1966.
- 5) Vgl. dazu die Angaben bei E.Schmitz, D.Habisch und C.Gründemann, Chem.Ber. **100**, 142 (1967)
- 6) Siehe R.Huisgen, Proc.chem.Soc.(London) **1961**, 357, sowie Angew.Chem. **75**, 604 (1963).
- 7) S. dazu E.Fahr, K.Döppert und F.Scheckenbach, Liebigs Ann.Chem. **696**, 136 (1966).
- 8) Zur Methode s. E.Fahr, K.H.Keil, H.Lind, F.Scheckenbach, Z.Naturf. **20b**, 526 (1965).

