

CYCLOADDITIONEN VON ISONITRILEN DURCH THERMOLYSE
VON DIAZONIUM-IONEN¹⁾

Richard R. Schmidt und Helga Vatter
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

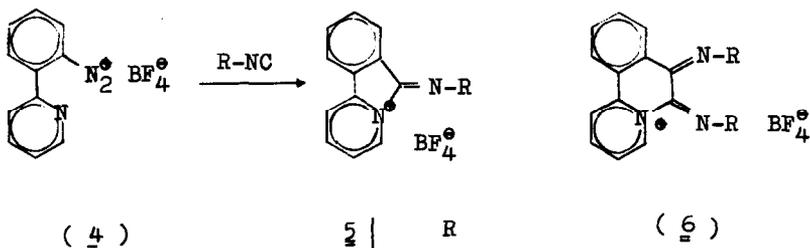
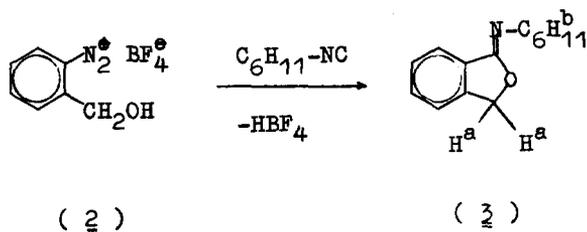
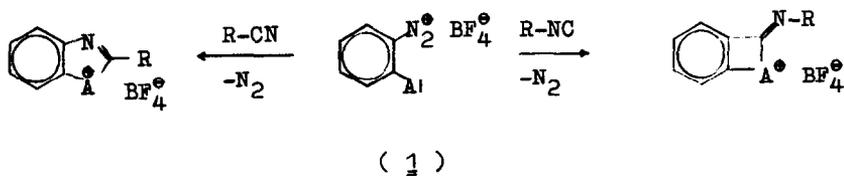
(Received in Germany 15 April 1971; received in UK for publication 26 April 1971)

Durch Thermolyse von Diazonium-Ionen der Struktur 1, wobei A für verschiedene Gruppen steht, in Nitrilen als Reaktionsmedium und Reaktionspartner konnten wir über polare Cycloadditionen 5-, 6-, 7- und 10-Ringheterocyclen herstellen^{2,3,4)}. Reaktionen dieses Typs wurden unabhängig von unseren Untersuchungen in der Zwischenzeit auch auf Additionen an Olefine^{3,5)}, Ketone⁶⁾ und Thioketone⁷⁾ ausgedehnt. Hier sollen Beispiele von Additionen an Isonitrile beschrieben werden.

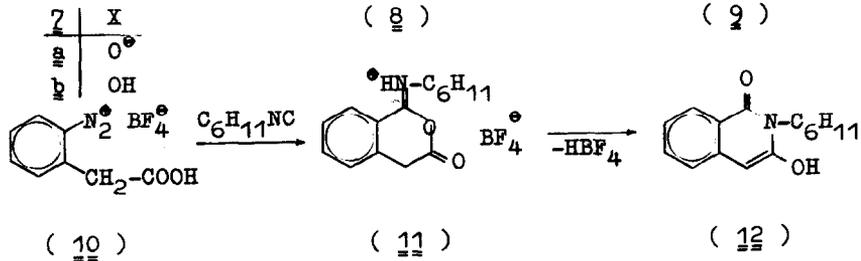
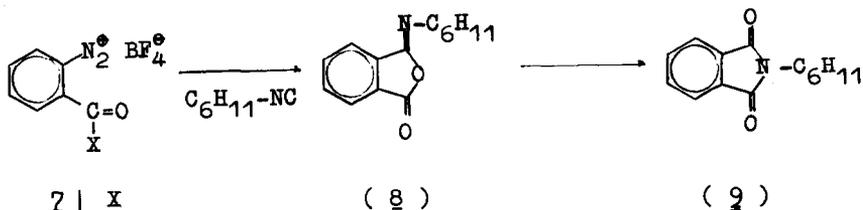
Durch vorsichtige Thermolyse von trockenem o-Hydroxymethyl-benzoldiazonium-tetrafluoroborat (2) in Cyclohexylisonitril bei 30°C konnte nach einer Basenbehandlung des Reaktionsgemisches das 1-Cyclohexylimino-isobenzofuran (3) in 49% Ausbeute erhalten werden⁸⁾ (NMR in CDCl₃/TMS: H_a = 4.70 τ; H_b: Multiplett zwischen 8.0 u. 8.8 τ). Die Struktur von 3 wurde durch Vergleich mit auf anderem Wege⁹⁾ synthetisiertem 3 gesichert. Ebenso glatt konnte - ein weiteres Beispiel solcher [4+1]-Cycloadditionen - durch Zersetzung des 2-(α-Pyridyl)-benzoldiazonium-tetrafluoroborats (4) in p-Tolylisonitril in 70% Ausbeute das Pyrido [2.1-a]isoindolinium-salz 5a isoliert werden⁸⁾. Analog wurde mit Cyclohexylisonitril neben wenig 5b in 65% Ausbeute das 1:2-Addukt 6 erhalten⁸⁾. 5a und 6 weisen erwartungsgemäß UV-Absorptionen im sichtbaren Bereich auf; s. Tab. 1.

Analoge Reaktionen konnten auch mit o-carboxylsubstituierten Diazonium-Salzen erhalten werden. So konnte Knorr¹⁰⁾ durch Thermolyse von o-Benzoldiazoniumcarboxylat (7a) in Cyclohexylisonitril bei 40° über das Isobenzofuranderivat 8 das N-Cyclohexylphthalimidin (9) in 8% Ausbeute erhalten, eine Reaktion, die auch auf Arylisonitrile¹¹⁾ ausgedehnt wurde. Die geringe Ausbeute bei dieser Reaktion war Anlaß, wie bei den Umsetzungen mit Nitrilen⁴⁾ vom entsprechenden Salz, d.h. der o-Benzoldiazoniumcarbonsäure (7b) auszugehen. Die Thermolyse von 7b in Cyclohexylisonitril lieferte jedoch ebenfalls nur 15% 9. Die höhere Basizität des Isonitrils im Vergleich zu entsprechenden Nitrilen führt über eine partielle Deprotonierung des Diazonium-Salzes 7b zum gleichen Reaktionsergebnis wie bei der Umsetzung von 7a.

Günstigere Voraussetzungen brachte die Thermolyse von o-Carboxymethyl-benzol-



| <u>2</u> | R |
|----------|------------|
| <u>a</u> | p-Tolyl |
| <u>b</u> | Cyclohexyl |



diazonium-tetrafluoroborat (10) in Cyclohexylisonitril. Über das Isochroman-Derivat 11 als [5+1]-Cycloaddukt wurde das bereits auf anderem Weg synthetisierte¹²⁾ Isochinolin-Derivat 12 in 60% Ausbeute erhalten. Nach dem NMR-Spektrum in CDCl_3 liegt die Substanz in der Enolon-Form 12 und nicht in der tautomeren Dion-Form vor.

Ob es sich bei diesen Thermolysen von Diazonium-Ionen in Isonitrilen um cheletrope Reaktionen handelt, sei es linear oder nichtlinear, oder um Zweistufen-Reaktionen über Nitrilium-Ionen, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Wir danken Herrn Professor Dr.H.Bredereck und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Tab. 1: Physikalische Daten der Verbindungen 5a, 5b und 6.

| Verbindung | Schmp. [°C] | Methanol | | lg ϵ |
|--|-------------|------------------|------------|---------------|
| | | λ max | [m μ] | |
| 6.7-Bis-cycloheylimino-6.7-dihydro-benzo[a]chinolizinium-tetrafluoroborat (<u>6</u>) | 225 | 515; 533 | | 3.95; 3.93 |
| 6-p-Tolylimino-pyrido[2.1-a]isoindolinium-tetrafluoroborat (<u>5a</u>) | 212-4 | 455 | | 3.51 |
| 6-Cyclohexylimino-pyrido[2.1-a]isoindolinium-tetrafluoroborat (<u>5b</u>) | 130-2 | - | | - |

Literatur:

- 1) 2. Mitteilung über die "Thermolyse von Diazonium-Ionen".
1. Mitteilung: siehe l.c.4).
- 2) R.R.Schmidt, Vortrag, Heterocyclisches Symposium in Montpellier, Juli 1969;
R.R.Schmidt und W.Schneider, Vortrag, Chemiedozententagung in Hamburg,
März 1971.
- 3) R.R.Schmidt und W.Schneider, unveröffentlichte Untersuchungen.

- 4) R.R.Schmidt und W.Schneider, *Tetrahedron Letters* 1970,5095.
- 5) S.F.Dyke, A.J.Floyd und S.E.Ward, *Tetrahedron* 26,4005 (1970);
L.Friedman in *Carbonium Ions*, Herausgeber G.A.Olah und P.v.R.Schleyer,
Verlag Wiley Interscience, 1970, S.705.
- 6) G.P.Chiusoli und C.Venturello, *Chem.Comm.* 1969,771.
- 7) D.C.Dittmer und E.S.Whitman, *J.org.Chem.* 34,2004 (1969).
- 8) Für alle aufgeführten Substanzen wurden korrekte Elementaranalysen
erhalten.
- 9) C.J.M.Stirling, *J.Chem.Soc.* 1960,255.
- 10) R.Knorr, *Chem.Ber.* 98,4038 (1965).
- 11) S.Yaroslavsky, *Chem. and Ind.* 1965,765.
- 12) N.P.Buu-Hoi, G.Saint-Ruf und J.C.Bourgeade, *J.heterocycl.Chem.* 5,545 (1968).