

REAKTION VON BENZOCHINON-(1.4) MIT DIAZOMETHAN

UND VINYLDIAZOMETHAN

G.Manecke und W.Hübner<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

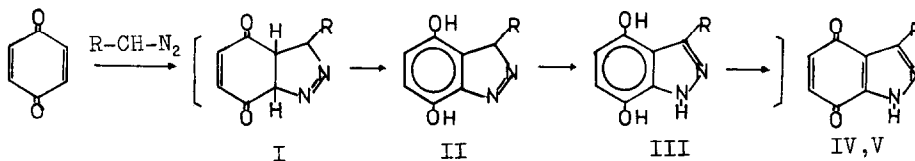
Berlin - Dahlem

(Received in Germany 13 May 1971; received in UK for publication 1 June 1971)

Diazoalkane reagieren mit aktivierten Mehrfachbindungssystemen unter 1.3-dipolarer Cycloaddition<sup>2)</sup>: Die Reaktion von Benzochinon-(1.4) mit Diazomethan zu Bispyrazolochinon<sup>3)</sup> ist bekannt, ebenso die zweifache Addition von Vinyl Diazomethan an dieses Chinon.<sup>4)</sup>

Die einfache Addition von Diazomethan an Benzochinon-(1.4) ergab dagegen ein uneinheitliches Produkt, das analog dem 4.5.7-Triacetoxythionaphthen, in das 1-Acetyl-4.5.7-triacetoxyindazol überführt werden konnte.<sup>5)</sup>

Ausgehend von äquivalenten Mengen Benzochinon-(1.4) und Diazomethan bzw. Vinyl Diazomethan gelingt es nun, die in 5,6-Stellung unsubstituierten Indazolchinone-(4.7) IV,V darzustellen.

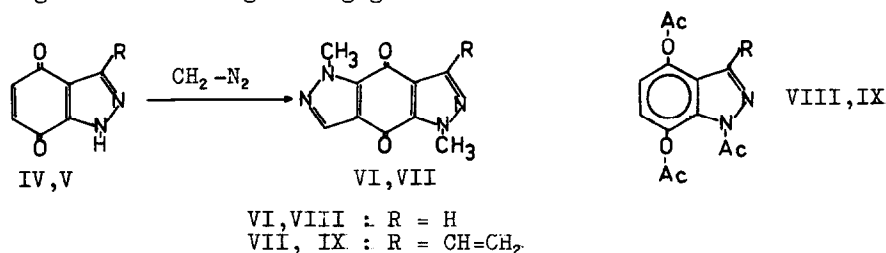


IV : R = H  
V : R = CH=CH<sub>2</sub>

Die Reaktion erfolgt jeweils in ätherischer Lösung nach Zutropfen der

Diazolösung zum Chinon. Im Reaktionsgemisch wird das zuerst gebildete  $\Delta 1$ -Pyrazolin I über die Stufe des  $\Delta 2$ -Pyrazolins II bzw. des tautomeren Indazolhydrochinons III mit Luftsauerstoff oder wässriger Eisen-III-chloridlösung zum Indazolchinon IV,V oxidiert.

Durch erneute Reaktion mit Diazomethan im Überschuß entstehen aus den zuvor isolierten Verbindungen IV,V das bereits beschriebene Bispyrazolochinon VI<sup>6)</sup> sowie die in 3-Stellung vinylierte Verbindung VII. Damit wird gezeigt, daß auf diesem Wege die Synthese unsymmetrisch substituierter Bispyrazolobenzochinone möglich ist. Die Richtung der Addition des zweiten Moleküls Diazomethan ist unbestimmt, daher wird die Struktur von VII analog der Verbindung VI angegeben.<sup>6,7)</sup>



Die Indazolchinone-(4.7) sind infolge der aciden NH-Funktion in wässrigen Alkalihydroxyden löslich, werden aber, im Gegensatz zu in 5,6-Stellung substituierten Indazolchinonen und Bispyrazolochinonen schnell zersetzt. Sie lassen sich durch reduktive Acetylierung in die N(1)-Acetylundazolhydrochinonacetate VIII,IX umwandeln.

Durch Titration mit Titan-III-chlorid wurde das Normal-Redoxpotential der in Eisessig / Wasser (1:1) gelösten Indazolchinone-(4.7) IV,V potentiome-

trisch ermittelt und bei pH 0 für das Indazolchinon-(4.7)(IV) zu 453 mV, für die Vinylverbindung V zu 448 mV bestimmt.

Das 3-Vinylindazolchinon-(4.7) V und die acetylierte Verbindung IX sind, in Dioxan bzw. Dimethylformamid gelöst, mit 1Gew.% Azobisisobutyronitril als Initiator unter Luftausschluß bei 60°C polymerisierbar. Nach 24 Stunden werden die Homopolymeren in Ausbeuten von 70%(V) und 75%(IX) erhalten.

Die Verbindungen werden durch Analysen- und Spektren-Daten bestätigt:

## TABELLE

Verbdg.	Schmp.(°C)	Ausb.(%)	Analyse	Ber.	Gef.
IV	207-11(Z.)	11	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (148,12)	C 56,76 H 2,72 N 18,91	56,86 2,71 18,78
V	175-8	25	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (174,16)	C 62,07 H 3,47 N 16,08	62,18 3,46 16,17
VII	>250(Z.)	83	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (242,25)	C 59,5 H 4,16 N 23,11	59,38 4,38 23,35
VIII	133-4	76	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (276,25)	C 56,52 H 4,38 N 10,14	56,61 4,45 10,47

## NMR-Daten

IV	$\delta$ =6,83 (s, -CH=CH-), $\delta$ =8,32 (s, -CH=N-) im Verhältnis 2:1
V	$\delta$ =5,78 (dd, J=10,5 Hz, J=2,2 Hz), $\delta$ =6,52 (dd, J=17,5 Hz) $\delta$ =7,06 (dd) (-CH=CH <sub>2</sub> ), $\delta$ =6,85 (s, -CH=CH-) im Verhältnis 3:2
VIII	$\delta$ =8,06 (s, -CH=N-), $\delta$ =2,74 (s, >N-COCH <sub>3</sub> ) $\delta$ =2,38 (s, -O-CO-CH <sub>3</sub> ), $\delta$ =7,18 (s, -CH=CH-) im Verhältnis 1:3:6:2

## LITERATUR

- 1) Dissertation W.Hübner, in Vorbereitung
- 2) R.Huisgen, Angew. Chem. 75 742 (1963)
- 3)a) H.v.Pechmann, Chem. Ber. 28 855 (1895)  
b) H.v.Pechmann, E.Seel, Chem. Ber. 32 2295 (1899)
- 4)a) G.Ramlow, Dissertation, Berlin, 1967  
b) G.Manecke, G.Ramlow, W.Storck und W.Hübner Chem. Ber. 100 3413 (1967)
- 5) C.J.P.Spruit, Rec. 74 737 (1955)
- 6) K.Pfleger, Dissertation, Saarbrücken, 1965
- 7) B.Eistert, H.Fink, J.Riedinger, H.G.Hahn und H.Dürr  
Chem. Ber. 101 3111. (1969)