

UNTERSUCHUNGEN ZUR BILDUNG VON CYCLISCHEN N-DIAZONIUM-IONEN <sup>1)</sup>

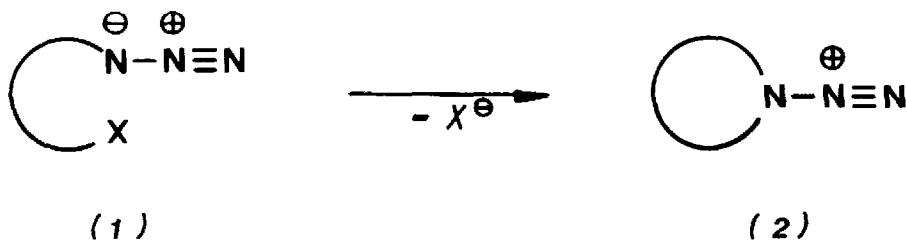
Richard K r e h l e r und Udo B e r g m a n n

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

D-61 Darmstadt, Petersenstraße 15, Germany

(Received in Germany 20 September 1976; received in UK for publication 4 October 1976)

Der chemische Nachweis von N-Diazonium-Ionen erfordert die Entwicklung unabhängiger Bildungsmethoden <sup>3,4,5)</sup> und das Studium von konkurrierenden Folge-reaktionen. Besonders attraktiv erscheint das Konzept,  $\alpha,\omega$ -bifunktionelle Verbindungen (1) mit einer terminalen Azidgruppe durch intramolekulare Alkylierung oder Arylierung in cyclische N-Diazonium-Ionen (2) zu überführen. Unter diesem Aspekt wurde das 2-Azidomethyl-phenyldiazonium-tetrafluorborat (3) synthetisiert <sup>2)</sup> und dessen chemisches Verhalten studiert.



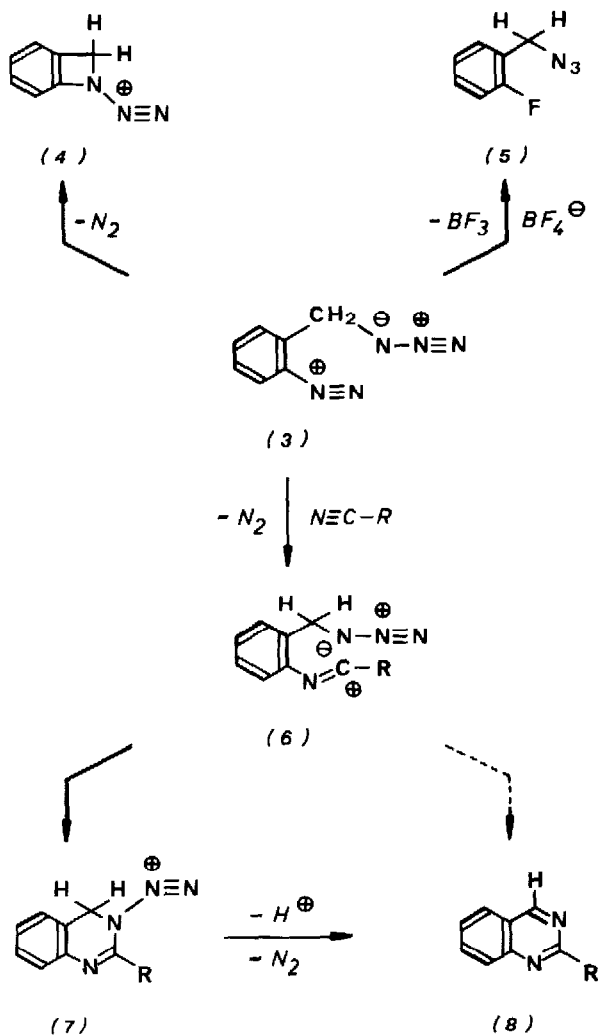
Die intramolekulare Arylierung müßte zu einem Benzazetin (4) mit einer N-Diazonium-Gruppe führen, sodaß die energetischen Voraussetzungen für einen Ringschluß aufgrund der Ringspannung des 4-gliedrigen Systems relativ ungünstig sein dürften <sup>6,7)</sup>. Übereinstimmend mit diesen Überlegungen liefert die Thermolyse des Azidodiazonium-tetrafluorborats (3) in Benzol oder Tetrachlormethan [70 °C/10 Min.] keine experimentellen Anhaltspunkte für eine Cyclisierungsreaktion. Die spontan eintretende N<sub>2</sub>-Eliminierung wird von einer intermolekularen Substitution begleitet und führt zum 2-Azidomethylfluorbenzol (5, Ausb. 20-25 % d.Th.), das zum Vergleich aus 2-Brommethylfluorbenzol durch Halogen-Azid-Austausch dargestellt wurde. Das gleiche Ergebnis liefert die Thermolyse von 3 in Aluminiumoxid [75 °C/10 Min.], während bei homogener Reaktionsführung in Dimethylsulfoxid kein definiertes Umwandlungsprodukt isolierbar ist.

Um die Bildung cyclischer N-Diazonium-Ionen zu begünstigen, wurde die Thermolyse des Azidodiazonium-tetrafluoroborats (3) in Alkyl- und Arylnitrilen durchgeführt. In Analogie zu den grundlegenden Untersuchungen von MEERWEIN<sup>8,9)</sup> müßten durch N-Arylierung intermediär Nitriliumsalze (6) mit einem kationischen Reaktionszentrum entstehen. Die intramolekulare Alkylierung der Azidfunktion sollte zur Bildung eines heterocyclischen 6-Rings (7) mit einer N-Diazonium-Gruppe führen; ähnlich verhält sich nach SCHMIDT<sup>10)</sup> 2-Hydroxymethyl-phenyl-diazonium-tetrafluoroborat bei der Thermolyse in Nitrilen.

Im Tat reagiert das Azidodiazonium-tetrafluoroborat (3) mit organischen Nitrilen unter N<sub>2</sub>-Eliminierung und Cyclisierung zu 2-substituierten Chinazolin (8); um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden die Thermolysereaktionen unter standardisierten Bedingungen [70 °C/10 Min.] durchgeführt. Die Cyclisierung tritt auch mit Methylthiocyanat ein, obwohl das intermediär entstehende Nitrilium-Ion (6) durch den mesomeren Effekt der Mercaptogruppe stabilisiert wird. Im Fall des Trichloracetonnitrils erschwert die explosionsartig eintretende N<sub>2</sub>-Eliminierung eine kontrollierte Reaktionsführung. Intermolekulare Konkurrenzreaktionen der Nitrilium-Salze (6) mit einem weiteren Moläquivalent Nitril zu 2,4-disubstituierten Chinazolinen<sup>9)</sup> werden nicht beobachtet.

Nach diesen Befunden dürften bei den studierten Umwandlungen cyclische N-Diazonium-Ionen (7) passiert werden, die durch intramolekulare Alkylierung entstehen und sich durch N<sub>2</sub>-Eliminierung und Hydrid-Verschiebung zum heterocyclischen  $\pi$ -System (8) mit cyclischer CN-Doppelbindung stabilisieren; dieser Reaktionstyp ist von aliphatisch substituierten N-Diazonium-Ionen bekannt<sup>4)</sup>. Das Konzept zur Bildung von cyclischen N-Diazonium-Ionen durch intramolekulare Substitution der Azidgruppe dürfte vor allem in der Reihe der 5- und 6-gliedrigen Vertreter zum Erfolg führen.

Intramolekulare Arylierungsreaktionen sind mit Azidodiazonium-Ionen anscheinend nur unter sterisch optimalen Verhältnissen realisierbar. In diese Richtung weisen orientierende Resultate im Fall des 8-Azido-naphthyl-1-diazonium-tetrafluoroborats. Die Thermolyse in Benzonitril [100 °C/15 Min.] verläuft unter N<sub>2</sub>-Eliminierung und Integrierung der Nitrilgruppe zum 2-Phenyl-perimidin

Tabelle: 2-substituierte Chinazoline ( $\beta$ )

R	Ausb.	Schmp.	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{H}^4$ -Singulett)
$\text{CH}_3$	70 % d.Th.	34-35 $^{\circ}\text{C}$	$\tau = 0.76$ ( $\text{CCl}_4$ )
$\text{CH}_3\text{S}$	48 % d.Th.	58-59 $^{\circ}\text{C}$	$\tau = 1.00$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\text{C}_6\text{H}_5$	63 % d.Th.	93-94 $^{\circ}\text{C}$	$\tau = 0.60$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	45 % d.Th.	55-56 $^{\circ}\text{C}$	$\tau = 0.63$ ( $\text{CDCl}_3$ )

(Ausb. ca. 5 % d.Th.). Eine direkte Cyclisierungsreaktion wurde von PLETTENBERG <sup>11)</sup> im Fall des 2'-Azido-diphenyl-2-diazonium-tetrafluoroborats beobachtet, das bei der Thermolyse unter N<sub>2</sub>-Eliminierung Carbazol (Ausb. 50 % d.Th.) liefert. In beiden Fällen muß die N<sub>2</sub>-Eliminierung des cyclischen N-Diazonium-Ions von einer intermolekularen Hydrid-Abstraktion begleitet werden.

Die laufenden Untersuchungen sind auf eine präparative Evaluierung des Synthesekonzepts für cyclische N-Diazonium-Ionen ausgerichtet.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- 1) N<sub>2</sub>-Eliminierungen unter dem Einfluß von Elektrophilen; 9.Mitteilung.- 8.Mitteilung <sup>2)</sup>.
- 2) R. Kreher u. U. Bergmann, Z. Naturforsch. 31 b, 222 [1976].
- 3) R. Kreher u. K. Goth, Z. Naturforsch. 31 b, 217 [1976]; Anmerkungen <sup>5-7</sup>: N-Diazonium-Ionen; Anmerkungen <sup>8-10</sup>: Nitrenium-Ionen.
- 4) J. Ziegler, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1975.  
E. Stöldt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1972.
- 5) P. Volgnandt u. A. Schmidt, Z. Naturforsch. 30 b, 295 [1975].
- 6) B.M. Adger, C.W. Rees u. R.C. Storr, J. Chem. Soc. Perkin I, 1975, 45.- 2-Phenyl-benzazet geht Dimerisierungs- und Ringöffnungsreaktionen sowie Cycloadditionsreaktionen ein.
- 7) R.A. Olofson, R.K. Vander Meer u. S. Stournas, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1543 [1971].- N-tert-Butyl-benzazetinon ist eine kristallisierbare und isolierbare Verbindung; über den Nachweis von instabilen Benzazetinonen vgl. Literaturzitate <sup>12,13</sup> sowie E. Ziegler u. H. Sterk, Mh. Chem. 99, 1958 [1968].
- 8) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 [1956].
- 9) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Nentwig, Chem. Ber. 89, 224 [1956].
- 10) R.R. Schmidt, W. Schneider, J. Karg u. U. Burkert, Chem. Ber. 105, 1634 [1972].
- 11) H. Plettenberg, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1973.