

UBER DIE REAKTIVITÄT VON 4-PHENYL-1,2,4-TRIAZOLIN-3,5-DION MIT DIAZOVERBINDUNGEN<sup>1</sup>

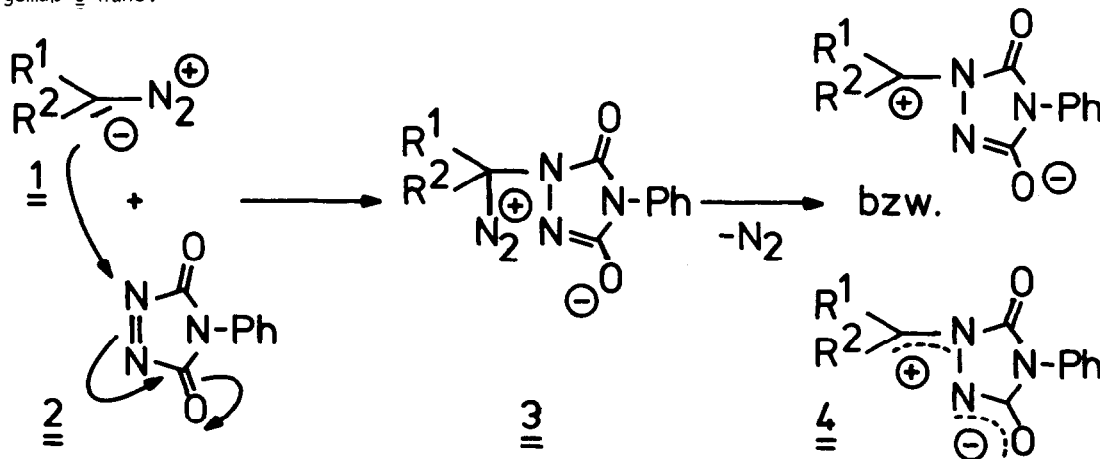
Willi Bethäuser, Manfred Regitz\* und Wolfgang Theis

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Strasse,  
 D-6750 Kaiserslautern, Germany

**Summary:** The aryl substituted diazo compounds 1a-e react with the triazolindione 2 under the evolution of nitrogen and the formation of the stable dipoles 4a-e. The dipoles resulting from the reaction of 1f-k with 2 cannot be isolated (4f-k) but trapped with ethanol (5f-k). Diazo compounds possessing a butadiene unit (7a-d and 10) prefer Diels-Alder-reaction with 2 and yield the polycycles 9a-d and 11.

Die Reaktivität aliphatischer Diazoverbindungen gegenüber offenkettigen, akzeptorsubstituierten Azoverbindungen war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, in denen u.a. über die Bildung von Diaziridinen, 1,3,4-Oxadiazolinen, Diacylhydrazonen und Azomethinen berichtet wurde<sup>2</sup>. Nur sehr spärlich ist dagegen unser Wissen über das Verhalten zwischen 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (2)- einer diacylierten Azoverbindung mit zwangsläufiger cis-Anordnung der Substituenten- und Diazoalkanen.

Setzt man die arylsubstituierten Diazoverbindungen 1a-e in Benzol mit dem Triazolindion 2 bei 20°C um, so lassen sich in 65 - 85 proz. Ausbeute die Dipole 4a-e isolieren. Ladungsdelokalisierung im anionischen sowie im kationischen Molekülteil, an der auch die Arylgruppen beteiligt sein sollten, trägt zweifellos zur Stabilisierung der Dipole bei. Da die Diazoverbindungen 1a-e unter den Bedingungen der Triazolindion-Reaktion stabil sind, muß man annehmen, daß 2 unmittelbar an der N<sub>2</sub>-Abspaltung beteiligt ist; dies legt eine Diazoniumzwischenstufe gemäß 3 nahe.

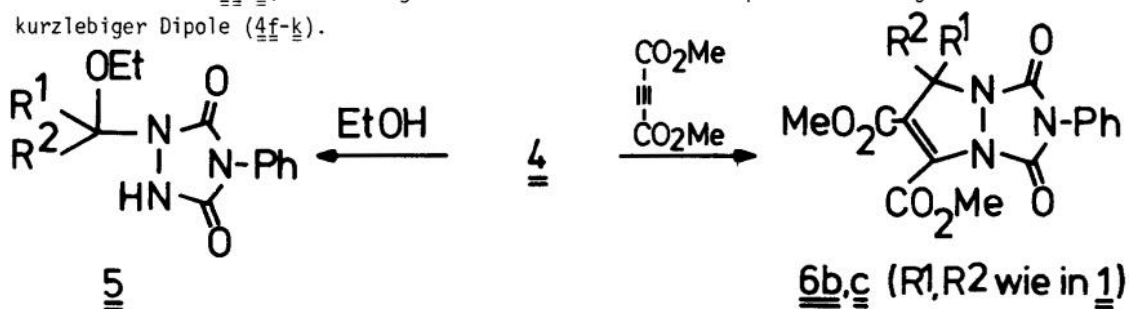


<u>1,3,4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
R <sup>1</sup>	Ph				
R <sup>2</sup>	CO-Ph				
Zers.-P.	170 °C	149 °C	170 °C	191 °C	176 °C

Die Dipole stellen gelbe (4a), orange (4c-e) und violette Verbindungen (4b) dar, die sich erst bei hohen Temperaturen zersetzen. Entsprechende Reaktionen sind bisher erst von Diazodiphenylmethan <sup>3</sup> und 9-Diazofluoren <sup>4</sup> bekannt.

Osmotrische (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4b-e) sowie eine massenspektrometrische Molmassenbestimmung (4b)<sup>5</sup> zeigen den monomeren Charakter der Dipole an; für 4b, d und e wurden Dipolmomente von 5.3, 6.3 und 5.0 D gemessen (Dioxan, Verfahren von Hedestrand). Im besten Einklang mit den Dipolstrukturen stehen auch die für 4a und e aufgenommenen <sup>13</sup>C-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard): Der Benzylkohlenstoff - neben dem benachbarten Stickstoff Träger der positiven Ladung - erscheint bei  $\delta = 188$  bzw. 157.5 ppm.

Aus chemischer Sicht gibt sich der Dipolcharakter von 4b und c durch die Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu erkennen; sie liefert die Spiropyrazoline 6b und c (52 bzw. 65 %; Schmp.: 181 bzw. 263°C). Ferner wird Ethanol von 4b-d glatt im erwarteten Sinne unter der Bildung der Urazole 5b-d addiert. Gerade diese Reaktion ist vorzüglich geeignet, hochreaktive und somit nicht isolierbare Dipole aus Triazolindionreaktionen von Diazoverbindungen abzufangen. So entstehen aus 1f-k bei der Umsetzung mit 4 in Ethanol bei 20°C die Urazole 5f-k; dies belegt auch in diesen Fällen die primäre Bildung, wenn auch nur kurzlebiger Dipole (4f-k).



<u>1, 4, 5</u>	<u>a-e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>
R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	wie in <u>1</u>	H POPh <sub>2</sub>	H CO <sub>2</sub> Et	Me PO(OMe) <sub>2</sub>	Ph PO(OMe) <sub>2</sub>		
Schmp.	*)	210 °C	151 °C	146 °C	161 °C	159 °C	142 °C

\*) 5b: 240°C; 5c: 208°C (Zers.); 5d: 214°C (Zers.).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) von 5b-d und f-k erscheinen die  $\text{OCH}_2$ -Gruppen im Bereich von  $\delta = 3.10\text{--}3.90$  ppm teils als Quartetts (5b-d, h und i) teils aber auch als AB-Teilsysteme von  $\text{ABX}_3$ -Spektren (5f, g, j und k) aufgrund des chiralen ursprünglichen Diazokohlenstoffs.

Diazoverbindungen mit Butadieneinheiten besitzen gegenüber dem Triazolindion 2 - abgesehen von der zuvor abgehandelten Reaktivität am Diazokohlenstoff - noch die Möglichkeit der [4+2]-Cycloaddition mit dem Diensystem<sup>6</sup>. Ganz in diesem Sinne erhält man aus den Diazomethylcycloheptatrienen 8a-d<sup>7</sup>, die vermutlich mit den valenztautomeren Diazomethylnorcaradienen 7a-d im Gleichgewicht stehen, von den letzteren abgeleitete Diels-Alder-Addukte (9a-d, Essigester,  $-20^\circ\text{C}$ , 70-90%). Die noch intakte Diazogruppe läßt sich unschwer IR-spektroskopisch erkennen ( $\text{KBr}$ ,  $\text{C}=\text{N}_2$ : 2075 - 2082  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) lassen sich weitere Argumente für die Struktur von 9a-d entnehmen (s. Tab. 1). Die Tieffeldlage von H-1 ( $\delta = 1.30\text{--}1.45$  ppm) ist am ehesten mit dessen endo-Anordnung vereinbar; daß der gleiche Wasserstoff mit nur 2.7 bis 3.0 Hz mit H-2 koppelt, beruht auf der trans-Stellung der beiden Kerne.

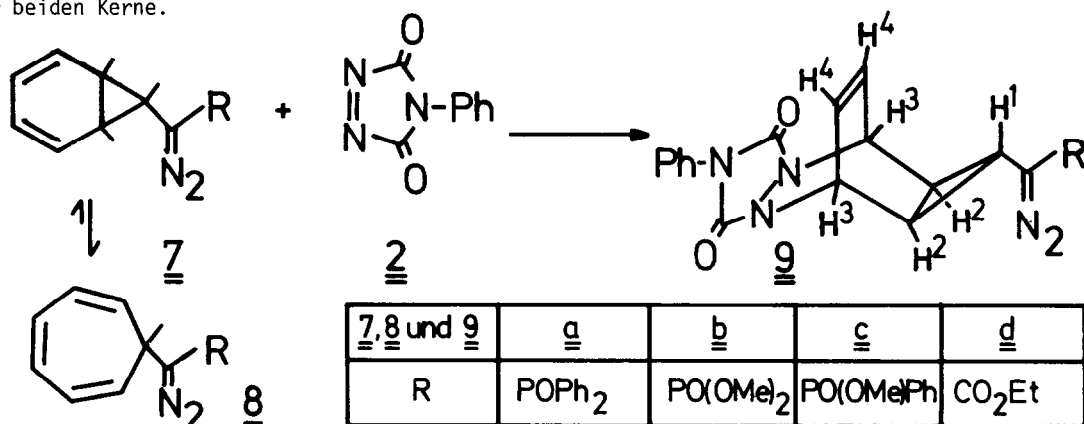
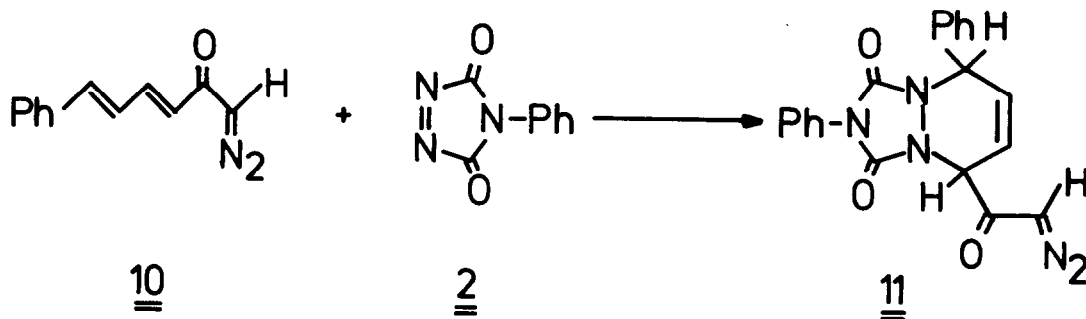


Tabelle 1  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Polycyclen 9a-d ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm)

	H-1	H-2	H-3	H-4
<u>9a</u>	1.38(q), $^3J_{\text{H-1/H-2}} =$ $^3J_{\text{H-1/P}} = 2.7$ Hz	1.90(q), $^3J_{\text{H-2/H-1}} =$ $^3J_{\text{H-2/H-3}} = 2.7$ Hz	5.10 (m)	6.04 (t) $^3J_{\text{H-4/H-3}} = 3.6$ Hz
<u>9b</u>	1.38(q), $^3J_{\text{H-1/H-2}} =$ $^3J_{\text{H-1/P}} = 3.0$ Hz	1.87(q), $^3J_{\text{H-2/H-1}} =$ $^3J_{\text{H-2/H-3}} = 3.0$ Hz	5.25 (m)	6.13 (t) $^3J_{\text{H-4/H-3}} = 4.2$ Hz
<u>9c</u>	1.30(q), $^3J_{\text{H-1/H-2}} =$ $^3J_{\text{H-1/P}} = 2.7$ Hz	1.70(q), $^3J_{\text{H-2/H-1}} =$ $^3J_{\text{H-2/H-3}} = 2.7$ Hz	5.18 (m)	6.10 (t) $^3J_{\text{H-4/H-3}} = 3.6$ Hz
<u>9d</u>	1.45(t), $^3J_{\text{H-1/H-2}}$ $= 3.0$ Hz	1.80(q), $^3J_{\text{H-2/H-1}} =$ $^3J_{\text{H-2/H-3}} = 3.0$ Hz	5.16 (m)	6.16 (t) $^3J_{\text{H-4/H-3}} = 4.0$ Hz

Ein zweites Mol Triazolindion 2 greift nun erwartungsgemäß die Diazogruppe im Sinne der Dipolbildung an, wie für 9a gezeigt wurde (gelbe, sehr instabile Kristalle vom Schmp.  $148^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 98 %). Isomerisierung durch Umlagerung kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden.

Das doppelt ungesättigte Diazoketon 10 reagiert mit molaren Mengen an Dienophil 2 gleichfalls selektiv unter der Bildung von 11 [Essigester,  $-20^{\circ}\text{C}$ , 90%, Schmp.:  $150^{\circ}\text{C}$ , IR (KBr): 1641, 1710, 1778 (CO);  $2105\text{ cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>)].



Danksagung: Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

#### Literaturverzeichnis:

1. XXXIX. Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden; XXXVIII. Mitteilung; B. Arnold und M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1980, 909.
2. Zusammenfassung: I.K. Korobizina und L.L. Rodina, Z.Chem. 20, 172 (1980); dort weitere Literatur; s. auch E. Fahr und H. Lind, Angew. Chem. 78, 376 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 372 (1966).
3. G.F. Bettinetti und L. Capretti, Gazz.Chim. Ital. 95, 33 (1965).
4. W. Ried und S.H. Lim, Liebigs Ann.Chem. 1973, 1141.
5. Herrn Dr. U. Rapp (Finnigan MAT GmbH, Bremen) danken wir für die Aufnahme eines Massenspektrums nach der DCI-Technik. Mit der klassischen Elektronenstoßionisation konnte kein Molekülion gefunden werden.
6. R.C. Cookson, S.S.H. Gilani und I.D.R. Stevens, J. Chem. Soc.C 1967, 1905.
7. M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. 91, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 531 (1979): Analog 8a werden auch 8b-d synthetisiert.

(Received in Germany 6 April 1981)