

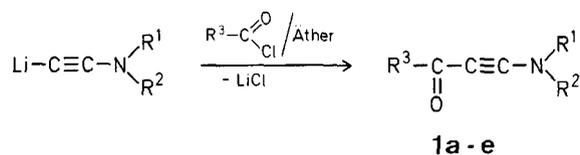
**Untersuchungen an Diazoverbindungen
und Aziden; XVI¹.
Acyl-guanyl-diazomethane durch Diazogruppen-
Übertragung auf β -Acyl-inamine**

Gerhard HIMBERT und Manfred REGITZ*

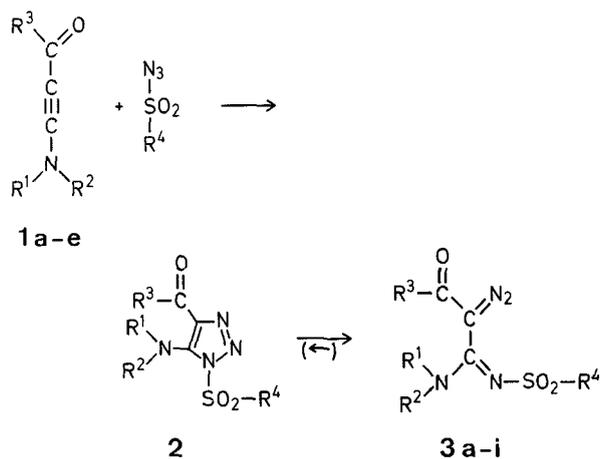
Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern,
D-675 Kaiserslautern

Der Anwendungsbereich der Diazogruppen-Übertragung² ist nicht auf CH-acide Verbindungen beschränkt; neben Enaminen³ beanspruchen neuerdings Inamine^{4,5} Interesse als Diazogruppen-Akzeptoren. Die vorliegende Mitteilung behandelt die Frage, ob und inwieweit β -Acyl-inamine geeignete Reaktionspartner von Sulfonylaziden bei Diazogruppen-Übertragungen sind ($1 \rightarrow 3$).

β -Acyl-inamine sind, wie Kühne und Sheeran⁶ an Diäthylamino-methoxycarbonyl-acetylen (**1a**) zeigten, durch Acylierung der Lithium-Derivate von Inaminen zugänglich. Auf diesem Weg haben wir auch die Acetyl- und Benzoyl-inamine **1b-e** hergestellt (Tab. 1).



Die Umsetzung der β -Acyl-inamine **1a-e** mit substituierten Benzolsulfonyl-aziden liefert in hohen Ausbeuten 1:1-Addukte, die sich als Acyl-guanyl-diazomethane (**3a-i**) erweisen. Die typischen Diazo-Valenzschwingungen im I.R.-Spektrum (Tab. 2) schließen die isomeren Triazole **2** aus; C=O- und C=N-Absorption (Tab. 2) sowie amidinische SO₂-Schwingungen um 1300 und 1150 cm⁻¹ sind im Einklang mit der vorgesehenen Struktur.



Auch die Frage, ob die Acyl-guanyl-diazomethane gegebenenfalls in Lösung mit den 4-Acyl-5-amino-1-benzosulfonyl-1,2,3-triazolen im Gleichgewicht stehen ($2 \rightleftharpoons 3$)⁴, muß verneint werden. Die Addukte behalten z. B. in Chloroform die Diazo-Absorption bei und zeigen im N.M.R.-Spektrum (CDCl₃, Tab. 2) nur Signale eines Individuums. Die Triazole **2** dürften also lediglich als Zwischenstufen bei der Bildung von **3** durchlaufen werden. β -Acyl-inamine lehnen sich somit an das Verhalten von β H-Inaminen bei der Diazogruppen-Übertragung⁶ an.

β -Acyl-inamine (1b-e); allgemeine Herstellungsvorschrift:

Zu der Lösung der Lithium-Derivate entsprechender Inamine (0.1 mol) in absolutem Äther⁷ gibt man bei -30° unter Rühren tropfenweise das Säurechlorid (0.1 mol) in Äther (20 ml) und läßt im Laufe einer Stunde auf 10° erwärmen. Man gießt in eiskalten Äther, der mit Eiswasser unterschichtet ist, schüttelt gut durch, trocknet die Äther-Phase mit Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. **1b** und **e** werden rasch destilliert, **1d** und **e** durch Umkristallisieren gereinigt. Eigenschaften und analytische Daten s. Tab. 1.

Acyl-guanyl-diazomethane (3a-i):

β -Acyl-inamin (**1a-e**; 6 mmol) und Sulfonylazid⁵ (5 mmol) in Chloroform (10 ml; **3c, f** und **i**) bzw. Äther (10 ml; **3a, b, d, e, g**

und **h**) werden 3 Tage (bei **3h** und **i** 7 Tage) bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Zusatz von Petroläther $40-80^\circ$, Kühlen und Anreiben liefert die gelben Acyl-guanyl-diazomethane (Tab. 2 und 3).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Tab. 1. β -Acyl-inamine (**1b-e**)^a

	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	Kp bzw. F	I.R. (Film bzw. KBr) [cm ⁻¹]		Analysen
						C \equiv C	C=O	
1b^b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	22	Kp: 70–90°/ 0.06 torr	2174	1652	
1c^b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	36	Kp: 130–140°/ 0.06 torr	2169	1633	
1d	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	30	F: 98–100° (aus Äther bei -70°)	2194 2180 2166 Sch.	1638	C ₁₆ H ₁₃ NO ber. C 81.68 H 5.57 N 5.95 (235.3) gef. 81.3 5.51 5.7
1e	—CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	42	F: 81–83° (aus Äther bei -70°)	2178	1621	C ₂₂ H ₁₇ NO ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 (311.4) gef. 84.8 5.42 4.4

^a **1a** (R¹=R²=C₂H₅, R³=OCH₃) ist bekannt: s. Lit.⁷

^b **1b** und **c** werden durch Destillation nicht analysenrein erhalten; bei langsamer Destillation tritt völlige Zersetzung ein.

Tab. 2. Spektrometrische Daten der Acyl-guanyl-diazomethane (**3a-i**)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	I.R. (KBr) [cm ⁻¹]			N.M.R. (CDCl ₃) [ppm] ^b		
					C=N ₂	C=O	C=N ⁺	H ^a	H ^b	H ^c
3a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃		2124	1717	1559 1546 Sch. 1532	3.50, q	1.16, t	3.68
3b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃		2126	1714	1560	3.48, q	1.17, t	3.60
3c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃		2141	1711	1552 1536	3.53, q	1.20, t	3.78
3d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃		2120	1666	1550 Sch. 1541	3.51, q	1.19, t	2.01
3e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃		2130	1658	1553	3.53, q	1.18, t	2.12
3f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃		2122	1651	1546	3.54, q	1.19, t	2.25
3g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅		2136 Sch. 2126	1630	1557 1535	3.48, q	1.13, t	—
3h	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		2130	1642	1538	3.34	—	—
3i	—CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		2122	1657	1526 1504	4.95	—	—

^a Im Fall von **3c, f** und **g** überlagert mit der asymmetrischen NO₂-Bande.

^b H^a: N—CH₂ (bzw. CH₃), H^b: N—C—CH₃, H^c: CH₂ von R³; q = Quartett, t = Triplet mit J_{HH} = 7 Hz.

Tab. 3. Analytische Daten der Acyl-guanyl-diazomethane (3a-i)

	Ausbeute %	Umkristallisiert aus	F	Analysen				
3a	85	Chloroform/Äther	130–132°	C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₄ S (381.4)	ber. gef.	C 50.39 50.3	H 6.08 6.08	N 18.36 18.0
3b	67	Äther-Petroläther 40–80°	106–107°	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₄ S (380.5)	ber. gef.	C 53.67 53.8	H 6.36 6.44	N 14.73 14.7
3c	63	Äthanol	81–83°	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₆ S (383.4)	ber. gef.	C 43.86 43.9	H 4.47 4.46	N 18.27 17.7
3d	71	Chloroform/Petroläther 40–80°	121–122° (Zers.)	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ S (364.5)	ber. gef.	C 56.03 55.9	H 6.64 6.8	N 15.38 15.1
3e	63	Chloroform/Äther	107–109° (Zers.)	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₃ S (336.4)	ber. gef.	C 53.56 53.3	H 5.99 6.05	N 16.66 16.6
3f	76	Chloroform/Äther	100–102° (Zers.)	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₅ S (367.4)	ber. gef.	C 45.77 45.3	H 4.67 4.56	N 19.07 19.3
3g	28 ^a	Chloroform/Äther	134° (Zers.)	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ O ₅ S (429.4)	ber. gef.	C 53.14 52.7	H 4.46 4.43	N 16.31 16.3
3h	93	Äthanol	144° (Zers.)	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₃ S (432.5)	ber. gef.	C 63.88 62.5	H 4.66 4.51	N 12.96 12.8
3i	96	Äther	120–121°	C ₂₉ H ₂₄ N ₄ O ₃ S (508.6)	ber. gef.	C 68.49 68.8	H 4.76 4.76	N 11.02 10.6

^a Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird an 150 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit Chloroform (800 ml) zur Entfernung nicht umgesetzten Azids und mit Chloroform/Äther 9:1 (300 ml) zur Isolierung von **3g** chromatographiert. Die Ausbeute bezieht sich auf umgesetztes Azid.

Eingang: 17. Mai 1972

¹ XV. Mitteilung: G. HIMBERT, M. REGITZ, Chem. Ber. **105** (1972) im Druck.

² Zusammenfassung: M. REGITZ, in W. FOERST, *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Bd. VI, S. 76, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.

s. a. M. REGITZ, *Synthesis* **1972**, 351.

³ M. REGITZ, G. HIMBERT, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 70 (1970).

⁴ M. REGITZ, G. HIMBERT, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2823.

⁵ G. HIMBERT, M. REGITZ, Chem. Ber. **105** (1972) im Druck; XIV. Mitteilung dieser Reihe.

⁶ M. E. KÜHNE, P. J. SHEERAN, *J. Org. Chem.* **33**, 4406 (1968).

⁷ J. FICINI, C. BARBARA, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 2787.