

Type B テトラゾリウム型メソイオン化合物誘導体とヒドラジン水和物との反応

(名工大¹・名工大院工²) ○竹内 陽理¹・中田 未来²・平下 恒久²

Reaction of Type B mesoionic tetrazolium derivatives with hydrazine hydrate. (¹Nagoya Institute of Technology, ²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

○Harusuke Takeuchi,¹ Mirai Nakata,² Tsunehisa Hirashita²

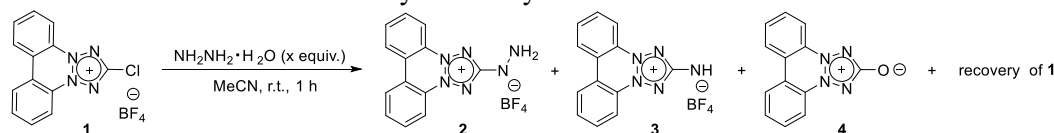
2,3-Diphenyltetrazolium mesoionic compounds are classified as a type B mesoionic system, and 2-chloro-benzo[*c*]tetrazolo[2,3-*a*]cinnolinium tetrafluoroborate (**1**) was derived from 2,3-diphenyltetrazolium-5-olate through chlorination and photocyclization. Cinnolinium **1** was reacted with hydrazine hydrate (2 equiv.) to afford the corresponding hydrazino cinnolinium **2** in 75 % yield, while using an excessive amount of hydrazine hydrate gave amide cinnolinium **3** in 59 % yield. Exposure of **2** with hydrazine hydrate (30 equiv.) in room temperature also gave **3** in 18 % yield.

Keywords : Mesoionic Compounds

2,3-ジフェニルテトラゾリウム型メソイオンは Type B に分類されるメソイオン化合物であり、2-クロロ-ベンゾ[*c*]テトラゾロ[2,3-*a*]シンノリニウムテトラフルオロボレート (**1**) は2,3-ジフェニルテトラゾリウムオレートをクロロ化し、光環化反応することで合成される¹⁾。

今回、2,3位のフェニル基を架橋した2-クロロ-ベンゾ[*c*]テトラゾロ[2,3-*a*]シンノリニウムテトラフルオロボレート (**1**) とヒドラジン水和物との反応について検討した。**1** とヒドラジン水和物を室温で反応させたところ、ヒドラジノ誘導体 **2** が生成した (entries 1 and 2)。またヒドラジン水和物を過剰に加えるにつれ、少量のオレート **4** とともにアミド誘導体 **3** が生成した (entries 3–6)。また **2** と 30 当量のヒドラジン水和物を室温で反応させるとアミド誘導体 **3** が 18% で得られた。

Table 1. The reaction of **1** with hydrazine hydrate.^a



Entry	x (equiv.)	NMR yield (%)			
		2	3	4	Recovery of 1
1	1	50	0	0	20
2 ^b	2	75 ^c	0	0	0
3	2	82	8	0	0
4	3	53	16	4	0
5	5	53	34	7	0
6	10	0	59	6	0

^a Standard reaction conditions: **1** (0.1 mmol), MeCN (1 mL), air, 1 h. ^b In MeCN (8 mL).

^c Isolated yield.

1) M. Nakata, T. Hirashita, 8th CSJ Chemistry Festa, **2018**, P8-036