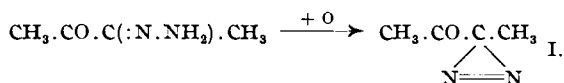


187. Otto Diels und Hans König: Zur Kenntnis der Dien-Synthesen, XXXI. Mitteil.: Über das Verhalten des Azibutanons gegen ungesättigte Systeme.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. April 1938.)

Nach Beobachtungen von O. Diels und K. Pflaumer¹⁾ läßt sich Diacetyl-monohydranon²⁾ zum Azibutanon (I) oxydieren:

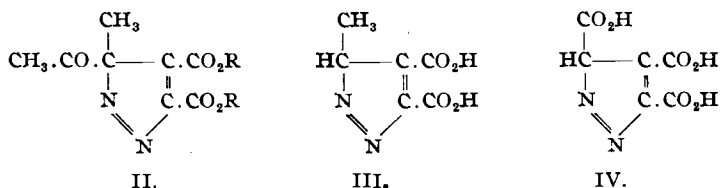


Als Analogon des Diazomethans, Diazoessigesters und Azibenzils wird es die wesentlichen Umsetzungen dieser reaktionsfähigen Stoffe in typischer Weise zeigen. Aber es besteht auch die Möglichkeit, daß es sich — unter Abspaltung elementaren Stickstoffs — als „philodiene Komponente“ beim Ablauf von Dien-Synthesen zu betätigen vermag.

Sein eingehendes Studium, gerade nach der zuletzt genannten Richtung, bot dabei ein gewisses Interesse, und es sei im folgenden kurz über die Ergebnisse berichtet, die hierbei mit aliphatischen, carbo- und heterocyclischen Dienen, mit Acetylen-dicarbonsäureester, mit einem typischen Vertreter des Bicyclo-heptan-[1.2.2]-Systems und mit Azodicarbonsäureester gewonnen wurden.

Zunächst hat sich herausgestellt, daß Azibutanon mit aliphatischen Dienen und mit dem monomeren Cyclopentadien nicht zu reagieren vermag, wohl aber mit den Pyrrolen, wie weiter unten berichtet wird. Es erscheint daher auffallend, daß es gegen die kondensierten Pyrrole: Indol, α -Methyl-indol und Skatol indifferent ist.

Mit Acetylen-dicarbonsäure-ester vereinigt sich Azibutanon in äußerst heftiger Reaktion zum 3-Methyl-3-acetyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)-ester (II):



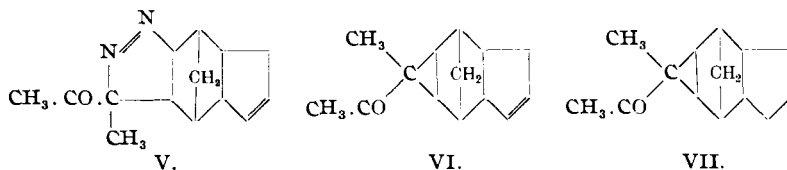
der sich — unter Abspaltung der $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ -Gruppe — zur entsprechenden Dicarbonsäure (III) verseifen läßt. Durch Oxydation der letzteren entsteht Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) (IV) und hieraus durch Decarboxylierung Pyrazol.

Während Cyclopentadien und Azibutanon — wie bereits erwähnt — nicht miteinander reagieren, tritt das letztere an die besonders „aktive“ Bicyclo-hepten-Doppelbindung des Dicyclopentadiens mit Leichtigkeit

1) B. 48, 223 [1915].

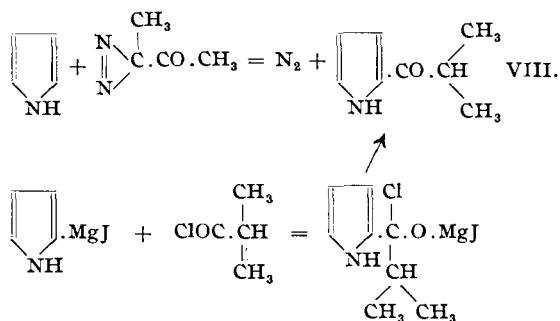
2) B. 48, 229 [1915].

heran, wobei zunächst ein Addukt (V) gebildet wird, das die beiden N-Atome noch enthält. Sie entweichen aber bei der Vakuumdestillation als elementarer Stickstoff. In der hierbei entstehenden Verbindung (VI) läßt sich das Vorhandensein der CO-Gruppe leicht nachweisen und durch Hydrierung der Doppelbindung das gesättigte Keton VII gewinnen:



Wie bereits oben erwähnt, reagiert Azibutanon mit Pyrrol und seinen Homologen — unter Austritt des Stickstoffs. — Nach den Beobachtungen von C. D. Nenitzescu und E. Solomonika³⁾, die die Umsetzung der Pyrrole mit Diazsäure-estern und Diazoketonen bei Gegenwart von Kupferpulver studiert und dabei eine Verankerung der Säure- bzw. Ketonreste unter „Wasserstoffverschiebung“ in der α - und, falls diese besetzt ist, in der β -Stellung des Pyrrolkerns festgestellt haben, war dies zu erwarten. Die Reaktion mit Azibutanon verläuft ganz analog, aber es bleibt noch die Frage offen, ob der vom Azibutanon nach Austritt des Stickstoffs verbleibende Rest $>C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ als solcher oder in der umgelagerten Form des Dimethylketens $(CH_3)_2C:CO$ mit dem Kern der Pyrrole verkuppelt wird.

Die Entscheidung hierüber ließ sich z. B. bei dem aus Pyrrol und Azibutanon gewonnenen Reaktionsprodukt VIII durch Vergleich mit einer nach der Methode von B. Oddo⁴⁾ aus Pyrrol-magnesiumjodid und Isobutyrylchlorid dargestellten Verbindung leicht herbeiführen, die sich damit identisch erwies:



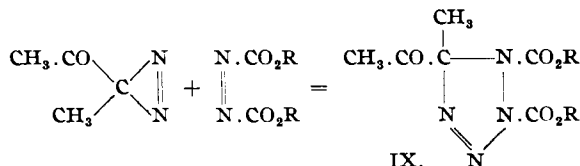
Eine dem Azi-fluoren ganz entsprechende Beobachtung⁵⁾ wurde endlich in der Reaktion zwischen Azibutanon und Azodicarbonsäure-ester gemacht, die ohne Vorsichtsmaßregeln mit ungeheurer Heftigkeit verläuft.

³⁾ B. **64**, 1924 [1931].

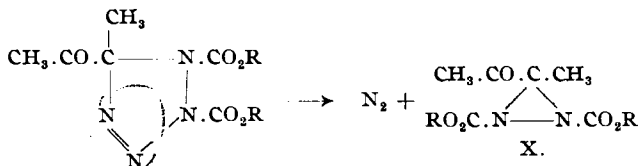
⁴⁾ B. **43**, 1012 [1910]; Gazz. chim. Ital. **44** I, 484 [1914].

⁵⁾ vergl. B. **49**, 1965 [1916].

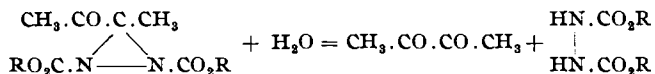
Offenbar in der Weise, daß zunächst ein labiles Tetrazolin-Derivat (IX) entsteht:



Dieses wird dann unter Stickstoffabspaltung zur Verbindung X „stabilisiert“:



Sie stellt ein völlig substituiertes Derivat des Hydrazimethylens: $\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ vor und läßt sich mit großer Leichtigkeit in Diacetyl und Hydrazodicarbonsäureester spalten:



Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

3 - Methyl - 3 - acetyl - pyrazol - dicarbonsäure - (4,5) - diäthyl - ester (II).

17 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester werden in 50 ccm absol. Äther gelöst und in einem mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben langsam mit 10 g Azibutanon vermischt, so daß der Äther gerade zum Sieden kommt. Nach beendeter Reaktion dampft man den Äther ab und destilliert den öligen Rückstand im Vakuum. Dabei geht zunächst etwas unveränderter Acetylenester über, dann steigt die Temperatur rasch an, und man fängt die Hauptfraktion zwischen 178—184° auf. Bei nochmaliger Rektifikation siedet sie bei 180—181°/13 mm.

5.331 mg Sbst.: 10.495 mg CO₂, 2.950 mg H₂O. — 3.199 mg Sbst.: 0.310 ccm N (25°, 747 mm). — 3.621 mg Sbst.: 6.360 mg AgJ.

C₁₂H₁₈O₅N₂. Ber. C 53.7, H 6.2, N 10.9, C₂H₅O 33.7.
Gef. „ 53.7, „ 6.0, „ 10.9, „ 33.6.

Der entsprechende Di-methyl-ester entsteht bei Verwendung von Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester unter den gleichen Versuchsbedingungen, erstarrt nach dem Verdampfen des Äthers und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther verfilzte Nadeln vom Schmp. 65°.

3-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(4.5) (III).

Bei vorsichtiger Verseifung des Esters II beobachtet man die Bildung einer Estersäure: Dazu werden 5 g Diäthylester am Rückflußkühler mit 50 ccm 2-n. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Nach 30 Min. ist das Öl vollständig in Lösung gegangen, und beim Abkühlen scheiden sich weiße Nadeln (3.5 g) ab, die bei 213° unter Abgabe von Kohlendioxyd schmelzen.

4.930 mg Sbst.: 8.690 mg CO₂, 2.220 mg H₂O. — 2.621 mg Sbst.: 0.332 ccm N (25°, 751 mm).

C₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 48.0, H 5.1, N 14.3. Gef. C 48.0, H 5.1, N 14.3.

Wird dagegen der Diäthylester mit gesättigter methylalkohol. Kalilauge 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, so tritt völlige Verseifung ein. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, u. U. abgeschiedenes Kaliumchlorid mit wenig Wasser in Lösung gebracht und die abgeschiedene Säure mehrmals aus wenig Wasser umkrystallisiert. Sie scheidet sich daraus mit 1 Mol. H₂O ab und schmilzt bei 239° (Zers.).

3.258 mg Sbst.: (bei 110° im Vak. getr.) 0.332 mg Verl. — 4.900 mg Sbst.: 6.870 mg CO₂, 1.440 mg H₂O. — 2.926 mg Sbst.: 0.427 ccm N (26°, 755 mm).

C₆H₈O₄N₂ + H₂O. Ber. H₂O 10.6, C 42.4, H 3.5, N 16.5.
Gef. „ 10.2, „ 42.2, „ 3.6, „ 16.6.

Pyrazol-tricarbonensäure-(3.4.5) (IV).

2.5 g der Säure III werden in 50 ccm Sodalösung durch Zutropfen einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser in der Siedehitze oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird das überschüss. Permanganat mit Methanol zerstört; vom Mangandioxyd-hydrat abfiltriert, das Filtrat auf 50 ccm eingengt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich die gebildete Säure in feinen, moosartig gruppierten Nadeln in einer Ausbeute von 2 g ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bei 234°.

4.736 mg Sbst.: 6.265 mg CO₂, 0.880 mg H₂O. — 2.715 mg Sbst.: 0.341 ccm N (26°, 755 mm).

C₆H₄O₆N₂. Ber. C 36.0, H 2.0, N 14.0. Gef. C 36.1, H 2.1, N 14.2.

Die Säure ist identisch mit der aus Diazo-essigester und Acetylen-dicarbonensäure-diäthylester gewonnenen Pyrazol-tricarbonensäure. Auch bei der Veresterung mit Diazomethan erhält man aus beiden Säureproben denselben *N*-Methyl-pyrazol-tricarbonensäure-(3.4.5)-trimethylester vom Schmp. 100°.

5.303 mg Sbst.: 9.130 mg CO₂, 2.240 mg H₂O. — 3.059 mg Sbst.: 0.295 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₀H₁₂O₆N₂. Ber. C 46.9, H 4.7, N 10.9. Gef. C 47.0, H 4.7, N 11.1.

Zur Überführung in Pyrazol wird ein inniges Gemisch von 2 g Tricarbonensäure (IV) mit 6 g Kalk in einem, mit aufgesetztem Steigrohr versehenen Rundkolben 1 Stde. im Ölbad auf 240—250° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit Ligroin (mittel) $\frac{1}{2}$ Stde. extrahiert, die unreine Ligroinlösung mit etwas Tierkohle durchgeschüttelt und filtriert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt dann eine kleine Menge Öl zurück, das beim Reiben krystallinisch erstarrt, aus Ligroin in großen

prachtvollen Nadeln vom Schmp. 70° kristallisiert und mit Pyrazol identisch ist.

5.310 mg Sbst.: 10.160 mg CO₂, 2.810 mg H₂O. — 2.930 mg Sbst.: 1.036 ccm N (24°, 758 mm).

C₉H₄N₂. Ber. C 53.0, H 5.9, N 41.3. Gef. C 52.2, H 5.9, N 40.3.

Addukt aus Di-cyclopentadien und Azibutanon (V).

Werden 15 g frisch destilliertes Dicyclopentadien mit 10 g Azibutanon auf dem Wasserbad bei etwa 80° längere Zeit vorsichtig erwärmt, so tritt innerhalb von 3 Stdn. fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches ein. Nach beendeter Reaktion läßt sich das unangegriffene Dicyclopentadien im Vak. abdestillieren und ein Rückstand gewinnen, der eine ölige Flüssigkeit, ohne Neigung zur Krystallisation bildet. 2 g der letzteren werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Semicarbazidchlorhydrat und 2.5 g Kaliumacetat in 10 ccm Wasser bei Zimmertemperatur geschüttelt. Hierbei beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung des Semicarbazons, das nach 2-maligem Umlösen aus heißem Methanol in Rhomben kristallisiert und bei 218° schmilzt.

5.050 mg Sbst.: 11.585 mg CO₂, 3.320 mg H₂O. — 3.358 mg Sbst.: 0.723 ccm N (26.5°, 747 mm).

C₁₀H₂₁ON₅. Ber. C 62.6, H 7.4, N 24.4. Gef. C 62.6, H 7.4, N 24.1.

Thermische Zersetzung des Adduktes V — Keton VI.

Wird das ölige Addukt V bei 13 mm destilliert, so beginnt bei ungefähr 80° eine deutliche Gasentwicklung, die bei langsam gesteigerter Temperatur immer lebhafter wird. Sie ist nach etwa 1-stdg. Erhitzen beendet, und es destilliert dann bei 155—158°/13 mm ein dickflüssiges, auch in der Kälte nicht kristallisierendes Öl.

Beim Schütteln einer Lösung von 1 g des Öls in 5 ccm Methanol mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat — beide in Wasser gelöst — scheidet sich bald das Semicarbazon ab, das, aus siedendem Methanol umgelöst, feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 254° bildet.

4.740 mg Sbst.: 12.085 mg CO₂, 3.500 mg H₂O. — 2.470 mg Sbst.: 0.400 ccm N (26°, 754 mm).

C₁₀H₂₁ON₃. Ber. C 69.5, H 8.1, N 16.2. Gef. C 69.5, H 8.3, N 16.5.

Zur Zerlegung des Semicarbazons werden 3 g davon mit einer Lösung von 5 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Das entstandene Keton wird mit Wasserdampf übergetrieben, das milchig trübe Destillat mit Essigester extrahiert, mit Chlorcalcium getrocknet und der Essigester abdestilliert. Das hierbei zurückbleibende Öl gibt ein Semicarbazon vom Schmp. 254°, das mit dem aus dem thermischen Zersetzungsprodukt VI dargestellten identisch ist.

Hydrierung des „thermischen Zersetzungsproduktes“: Keton VII.

Werden 4 g Keton VI, gelöst in Essigester mit 0.5 g Pt-Oxyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre mehrere Stunden geschüttelt, so werden bei einer Temperatur von 20° 510 ccm H₂ aufgenommen. Nach beendeter Hydrierung wird der Essigester abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert, wobei die Hauptmenge bei 148—150°/13 mm siedet. Eine Probe

davon, in Aceton gelöst, erweist sich gegen kalte Kaliumpermanganatlösung beständig. Das daraus in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon bildet nach 2-maliger Umkrystallisation glänzende Schuppen vom Schmp. 218°.

4.962 mg Sbst.: 12.530 mg CO₂, 3.920 mg H₂O. — 2.619 mg Sbst.: 0.371 ccm N (26°, 749 mm).

C₁₅H₂₃ON₃. Ber. C 69.0, H 8.8, N 16.1. Gef. C 68.9, H 8.8, N 15.9.

α-Isobutyryl-pyrrol (VIII).

Zu einer Suspension von 25 g frisch destilliertem Pyrrol mit 2 g Kupferpulver (Naturbronze C) läßt man unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade 10 g Azibutanon langsam zufließen, so daß eine lebhaftere Stickstoffentwicklung unter schwachem Sieden stattfindet. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung vom Kupferpulver abfiltriert und das überschüssige Pyrrol (etwa 20 g) abdestilliert. Der hinterbleibende ölige Rückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das α-Isobutyryl-pyrrol zunächst als Öl übergeht, das aber in der Vorlage zu fettig glänzenden Blättchen erstarrt. Die Verbindung, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wurde zur Analyse aus Methanol-Wasser umkrystallisiert und schmilzt bei 85°.

4.565 mg Sbst.: 11.750 mg CO₂, 3.340 mg H₂O. — 2.813 mg Sbst.: 0.256 ccm N (25°, 751 mm).

C₈H₁₁ON. Ber. C 70.0, H 8.0, N 10.2. Gef. C 70.2, H 8.2, N 10.3.

α-Methyl-α'-isobutyryl-pyrrol.

Ein Gemenge von 6 g frisch destilliertem α-Methyl-pyrrol mit 1 g Kupferpulver wird mit 5 g Azibutanon unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim Pyrrol zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdestillieren des überschüss. α-Methyl-pyrrols wird das α-Methyl-α'-isobutyryl-pyrrol durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Schmp. 106°.

4.196 mg Sbst.: 11.005 mg CO₂, 3.230 mg H₂O. — 3.131 mg Sbst.: 0.256 ccm N (25°, 753 mm).

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.5, H 8.6, N 9.3. Gef. C 71.5, H 8.6, N 9.3.

β,β'-Dibrom-α-methyl-α'-isobutyryl-pyrrol.

Beim Vermischen einer Lösung von 0.5 g α-Methyl-α'-isobutyryl-pyrrol in wenig Eisessig mit 1 g Brom tritt augenblicklich Entfärbung ein. Die Eisessiglösung wird dann mit Wasser verdünnt, der ausfallende Krystallbrei abgesaugt und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Lange weiße Nadeln, die bei 162° schmelzen.

5.514 mg Sbst.: 7.090 mg CO₂, 1.770 mg H₂O. — 3.419 mg Sbst.: 0.148 ccm N (27°, 744 mm). — 13.796 mg Sbst.: 16.815 mg AgBr.

C₉H₁₁ONBr₂. Ber. C 35.0, H 3.6, N 4.5, Br 51.8.

Gef. „ 35.1, „ 3.6, „ 4.8, „ 51.9.

α,β'-Dimethyl-α'-isobutyryl-pyrrol.

5 g im Kohlensäurestrom frisch destilliertes 2.4-Dimethyl-pyrrol werden nach Zusatz von 1 g Kupferpulver mit Azibutanon zur Umsetzung gebracht. Das Reaktionsgemisch erstarrt nach dem Abkühlen beim Reiben mit einem Glasstab sofort zu einer Krystallmasse, die, auf Ton ab-

gepreßt und unter Verwendung von etwas Tierkohle aus Methanol-Wasser umkrystallisiert, bei 114° schmilzt. Ausb. 7 g.

4.760 mg Sbst.: 12.665 mg CO₂, 3.860 mg H₂O. — 3.280 mg Sbst.: 0.249 ccm N (25.5°, 758 mm).

C₁₀H₁₅ON. Ber. C 72.6, H 9.1, N 8.5. Gef. C 72.5, H 9.1, N 8.5.

Synthese von α -Isobutyryl-pyrrol aus Pyrrol und Isobutyryl-chlorid.

In eine durch Eis gekühlte, aus 15 g Äthyljodid, 2.5 g Magnesium und 100 ccm absol. Äther dargestellte ätherische Lösung von Äthyl-magnesiumjodid läßt man eine Lösung von 7 g Pyrrol in 10 ccm absol. Äther langsam zufließen. Nachdem die gesamte Menge des Pyrrols eingetragen ist, wird der Kolben mit dem dicken öligen Ätherat des Pyrrolmagnesiumjodids 10 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erwärmt und durch gleichzeitiges Schütteln von den letzten Gasresten befreit. Zu der erkalteten Lösung läßt man dann langsam eine Lösung von 10 g Isobutyryl-chlorid in 15 cm absol. Äther eintropfen, wobei sich das anorganische Reaktionsprodukt als dunkelroter Niederschlag abscheidet. Nach 2-stdg. Digerieren ist die Reaktion beendet, und man zersetzt nun das Produkt langsam mit Eis. Dann hebt man die Ätherschicht ab, verjagt den Äther und destilliert das α -Isobutyryl-pyrrol mit Wasserdampf über. Es schmilzt bei 85° und zeigt, gemischt mit dem aus Azibutanon und Pyrrol erhaltenen Produkt, keine Depression.

Methyl-acetyl-hydrazimethan-dicarbonsäure-diäthylester (X).

Fügt man zu einer Lösung von 17 g Azo-dicarbonsäurediäthylester in 25 ccm Benzol 10 g Azibutanon hinzu, so erwärmt sich die Mischung sofort unter stürmischer Stickstoffentwicklung, die man durch Kühlen mit Eiswasser regulieren muß. Wird sie dabei zum Schluß etwas zu langsam, so kann man sie durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende führen. Die nun fast farblos gewordene Flüssigkeit wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vak. destilliert. Nach geringem Vorlauf, der aus Hydrazo-dicarbonsäureester besteht, geht die Hauptmenge bei 180—184°/14 mm als schwach gelbliches, zähflüssiges Öl über. Dieses erstarrt nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank zu weißen, garbenförmig gebündelten Nadeln, die bei 44—46° schmelzen.

4.662 mg Sbst.: 8.405 mg CO₂, 3.100 mg H₂O. — 2.950 mg Sbst.: 0.271 ccm N (27°, 745 mm).

C₁₀H₁₆O₆N₂. Ber. C 49.2, H 6.6, N 11.4. Gef. C 49.2, H 7.4, N 10.7.

Werden 0.5 g der Verbindung mit 3 ccm verd. Salzsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so tritt ein intensiver Geruch nach Diacetyl auf. Engt man nun die Lösung auf die Hälfte ein, sodaß das Diacetyl vollständig vertrieben wird, so krystallisiert in der Kälte Hydrazo-dicarbonsäure-ester aus.

Beim Erwärmen des Hydrazi-Körpers mit einer Lösung von Phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure erhält man das Osazon des Diacetyls in nahezu quantitativer Ausbeute.