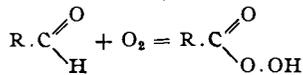


5. Kurt Alder und Theo Noble: Über die Anlagerung von Azodicarbonsäure-ester an Aldehyde*).

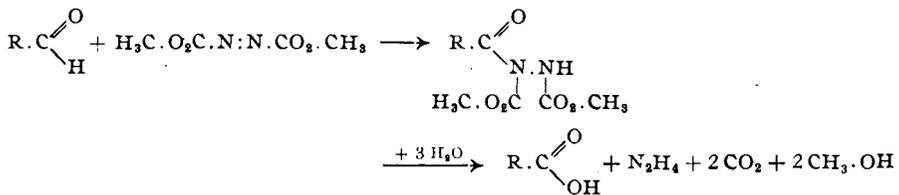
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1942.)

Die Analogie, die nach den Ergebnissen der voranstehenden Arbeit im Verhalten des molekularen Sauerstoffes einerseits und demjenigen der Azodicarbonsäure-ester andererseits bei den Umsetzungen mit gewissen Kohlenwasserstoffen klar zu Tage tritt, legt den Gedanken nahe, die zuletzt genannten Addenden als Modelle für die Vorgänge der Autoxydation zu verwenden und nach weiteren Parallelen zu suchen. Von dieser Überlegung ausgehend, haben wir zunächst damit begonnen, die Umsetzung der Aldehyde mit den Estern der Azodicarbonsäure zu studieren¹⁾.

Es ist bekannt, daß die Autoxydation der wasserfreien Aldehyde als erste definierbare Produkte Persäuren ergibt²⁾.



Die Anlagerung der Azodicarbonsäure-ester an Aldehyde nimmt den gleichen Verlauf. Die Vereinigung der beiden Komponenten vollzieht sich bereits bei Raumtemperatur und ohne Katalysatoren im Verlaufe von einigen Tagen. Die Ausbeuten sind dank der einfachen Reaktionsbedingungen recht gute. Als Beispiel haben wir bislang Acetaldehyd, Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd, Oenanthol, Crotonaldehyd, Benzaldehyd und Zimtaldehyd mit dem Methyl-ester der Azodicarbonsäure umgesetzt. In allen Fällen³⁾ konnten die wohlkristallisierten Addukte mühelos isoliert werden. Sie stellen substituierte Säure-hydrazide vor und zerfallen erwartungsgemäß bei der Verseifung in die den Aldehyden entsprechenden Säuren.



*) Über substituierende Additionen, II. Mitteilung (I. Mitteil. s. die voranstehende Arbeit).

¹⁾ Merkwürdigerweise sind diese Vorgänge in der Literatur u. W. noch nicht beschrieben. Bei Diels u. Mitarbb., die in umfassenden Untersuchungen die Einwirkung der Azoester auf Amine, Alkohole, Enole und Phenole beschrieben haben (s. z. B. A. **429**, 1 [1922]; A. **437**, 309 [1924]; B. **55**, 1524 [1922]), finden sich keine Angaben über Anlagerungen an Aldehyde. Stollé u. Mitarbb. (B. **45**, 273 [1912]) erwähnen die Bildung von Benzoyl-hydrazobenzol aus Benzaldehyd und Azobenzol bei 110° als einen mit minimaler Ausbeute verlaufenden Prozeß. Auch die Bildung von Tribenzoyl-hydrazin aus Azobenzoyl und Benzaldehyd verläuft nach Stollé bei 110° nicht ohne Nebenreaktionen. Bei Busch u. Mitarb. (B. **56**, 1600 [1923]) sind Additionen von Azoestern an Aldehyd-phenylhydrazone beschrieben. Dabei entstehen primär Abkömmlinge des Tetrazans, die sich leicht umlagern lassen. Die hierbei entstehenden Hydrazino-hydrazone entsprechen in ihrer Struktur unseren oben beschriebenen Addukten.

²⁾ Rieche, Angew. Chem. **51**, 707 [1938].

³⁾ Das Oenanthol-Addukt ist flüssig.

temperatur stehengelassen. Die Addition ist nach etwa 1 Woche beendet. Nach dieser Zeit ist die anfänglich rote Lösung zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Das Dicarbomethoxy-propionsäure-hydrazid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 88°.

21.67 mg Sbst.: 32.76 mg CO₂, 11.71 mg H₂O. — 21.17 mg Sbst.: 2.53 ccm N (19.9°, 755 mm).

C₇H₁₂O₅N₂ (204). Ber. C 41.2, H 5.9, N 13.7. Gef. C 41.2, H 6.1, N 13.8.

Butyraldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid: Fügt man molare Mengen von Azodicarbonsäure-dimethylester und frisch destilliertem *n*-Butyraldehyd zusammen, so ist die Addition bei Raumtemperatur nach etwa 3 Tagen beendet. Nach dieser Zeit ist die entfärbte Lösung zu einer Krystallmasse erstarrt.

Das Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid bildet, aus Petroläther umkrystallisiert, feine seidige Fasern vom Schmp. 57—58°.

19.48 mg Sbst.: 31.52 mg CO₂, 11.70 mg H₂O. — 21.58 mg Sbst.: 2.43 ccm N (19.8°, 755 mm).

C₈H₁₄O₅N₂ (218). Ber. C 44.0, H 6.4, N 12.9. Gef. C 44.1, H 6.7, N 13.0.

Verseifung: 6 g des Adduktes werden mit 30 ccm 30-proz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Verbindung geht allmählich in Lösung, während gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Buttersäure auftritt. Aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit scheidet sich Hydrazin-hydrochlorid krystallinisch ab, das durch Überführung in Benzalazin (Schmp. und Mischprobe 93°) identifiziert wurde.

Das wäbr. Filtrat wird mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbliebene ölige Rückstand besitzt den charakteristischen Geruch der *n*-Buttersäure. Mit *o*-Phenylen-diamin erhitzt, geht er in das zu erwartende *n*-Propyl-benzimidazol⁴⁾ (Schmp. und Mischprobe 157°) über.

Benzaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Dicarbomethoxy-benzoesäure-hydrazid: Man überläßt eine Lösung von 5.3 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 7.3 g Azodicarbonsäuredimethylester bei Zimmertemperatur sich selbst. Nach etwa 10 Tagen scheiden sich an den Glaswänden die ersten Krystalle ab, und nach weiteren 1 bis 2 Tagen ist das Gemisch zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Auf Ton abgepreßt, zeigt das Dicarbomethoxy-benzoesäure-hydrazid den Schmp. 112°.

26.33 mg Sbst.: 50.59 mg CO₂, 11.32 mg H₂O. — 21.27 mg Sbst.: 2.08 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₁H₁₂O₅N₂ (252). Ber. C 52.4, H 4.8, N 11.1. Gef. C 52.4, H 4.8, N 11.3.

Crotonaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Dicarbomethoxy-crotonsäure-hydrazid: Man versetzt 7.5g Azodicarbonsäure-dimethylester mit 3.5 g frisch destilliertem Crotonaldehyd und läßt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Nach etwa 7 Tagen gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei (10 g). Das rohe Dicarbomethoxy-

⁴⁾ Pool, Harwood u. Ralston, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 178 [1937].

crotonsäure-hydrazid (Schmp. 95⁰) wird auf Ton abgepreßt und aus Acetonitril umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 101⁰.

23.87 mg Sbst.: 38.95 mg CO₂, 11.73 mg H₂O. --- 19.33 mg Sbst.: 2.22 ccm N (21⁰, 758 mm).

C₈H₁₂O₈N₂ (216). Ber. C 44.4, H 5.6, N 13.0. Gef. C 44.5, H 5.5, N 13.3.

Katalytische Hydrierung zum Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid: Bei der katalytischen Hydrierung des oben beschriebenen Adduktes aus Crotonaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester in Essigesterlösung mit Pd-BaSO₄ als Katalysator wird die für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff glatt aufgenommen. Der nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbliebene Rückstand bildet nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther feine farblose Krystalle vom Schmp. 57⁰.

23.75 mg Sbst.: 37.97 mg CO₂, 14.01 mg H₂O. --- 21.07 mg Sbst.: 45.93 mg AgJ.
C₈H₁₄O₈N₂ (218). Ber. C 44.0, H 6.4, 2OCH₃ 28.4. Gef. C 43.6, H 6.6, OCH₃ 28.8.

Die Verbindung erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit dem oben beschriebenen Dicarbomethoxy-*n*-buttersäure-hydrazid aus *n*-Butyraldehyd.

Zimtaldehyd und Azodicarbonsäure-dimethylester.

Dicarbomethoxy-zimtsäure-hydrazid: Man vermischt 6.6 g frisch destillierten Zimtaldehyd mit 7.3 g Azodicarbonsäure-dimethylester und überläßt die Lösung bei Raumtemperatur sich selbst. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation des Dicarbomethoxy-zimtsäure-hydrazids, die im Verlaufe von etwa 14 Tagen vollständig ist. Schmp. 147⁰.

19.47 mg Sbst.: 39.98 mg CO₂, 9.05 mg H₂O. --- 21.62 mg Sbst.: 1.94 ccm N (20⁰, 749 mm).

C₁₃H₁₄O₈N₂ (278). Ber. C 56.1, H 5.0, N 10.1. Gef. C 56.0, H 5.2, N 10.3.

6. Ernst Späth, Rudolf Lorenz und Else Freund: Über ein Additionsprodukt des Acetaldehyds an Acetaldol (V. Mitteil. über Derivate des Aldols und des Crotonaldehyds).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. November 1942.)

Die von uns¹⁾ kürzlich aufgestellte Konstitutionsformel des Paraldots (II) schien uns, abgesehen von den strengeren experimentellen Befunden, auch deshalb besonders wahrscheinlich, weil sie die Bildung dieses Stoffes aus dem monomeren Aldol in einfacher Weise verständlich macht: Das monomere Aldol lagert sich mit seiner alkoholischen Hydroxylgruppe an den Carbonylrest einer zweiten Aldolmolekel unter Bildung eines Halbacetals von der Formel I an, in der dann das neugebildete Hydroxyl mit dem Carbonylrest unter Ringschluß zum Paraldol (II) zusammentritt. War die Bildungsweise und damit die Formel des Paraldots richtig, so konnte man erwarten, daß auch einfache Aldehyde (R.CHO, R = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl) mit

¹⁾ E. Späth u. H. Schmid, B. 74, 859 [1941].