

Beschreibung der Versuche³⁾.

Das Hydrazid wird in der zehnfachen Menge Wasser⁴⁾ gelöst und in einer Phosgenatmosphäre unter Wasserkühlung geschüttelt. Handelt es sich (a) um ein aromatisches Hydrazid oder um ein Malonsäuredihydrazid, so fällt augenblicklich das Oxidiazolon aus. Durch Filtrieren und erneutes Einleiten von Phosgen überzeugt man sich, ob die Reaktion beendet ist. Das Ende der Reaktion gibt sich außerdem durch gelindes Schäumen der Lösung zu erkennen, welches erst eintritt, wenn kein Hydrazid mehr vorhanden ist. Bei der Umsetzung aliphatischer Monohydrazide (b) mit Phosgen findet teilweise Zersetzung statt, und aus der stark sauren Lösung kristallisiert gegen Ende der Reaktion Hydrazinhydrochlorid, welches man durch Abfiltrieren entfernt. Man dampft das Filtrat ein und vereinigt den Rückstand mit dem u.U. abfiltrierten Produkt. Die Ausbeute ist für Fall a) 90–100% d.Th., für Fall b) 25–60% der Theorie.

Die Benzoyl-Derivate wurden durch Behandeln der Oxidiazolone mit Benzoylchlorid in Pyridin mit 100-proz. Ausbeute erhalten.

Bei der Behandlung von 3.0 g Nicotinsäure-hydrazid in 30 cm Wasser mit Phosgen fällt zunächst freies 2-Pyridyl-(3)-1.3.4-oxidiazolon-(5) (vergl. die in der Tafel an letzter Stelle beschriebene Verbindung) aus, das sich jedoch bei weiterer Einwirkung unter Bildung des Hydrochlorids löst. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert das Salz in derben blaßgelben Krystallen in 100-proz. Ausbeute. Zur Gewinnung der freien Base wird in wenig Wasser gelöst und mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert, wobei das Oxidiazolon ausfällt.

21. Günther O. Schenck*): Über eine Erschwerung des Pyrrol- und Furanringschlusses durch Ringspannung.

(Eingegangen aus Heidelberg am 5. März 1948.)

Während hydrierte 1.2-Diacyl-benzole leicht in Pyrrole und Furane umgewandelt werden können, ist dies bei analogen Verbindungen mit einer 3.6-Methylen-Brücke nicht der Fall. Da die 3.6-Äthylen-Brücke den Ringschluß zuläßt, wird die am Modell nicht vorherzusehende Hinderung des Ringschlusses mit der besonderen Ringspannung des Bicyclo-[1.2.2]-heptens in Zusammenhang gebracht.

Hydrierte *o*-Diacetyl-benzole gehen beim Kochen mit konz. essigsäurem Ammoniumacetat in wenigen Minuten glatt in die entsprechenden Derivate der Isoindolreihe¹⁾ durch Pyrrolringschluß über. Dagegen ließ sich das 3.6-*endo*-Methylen-1.2-diacetyl-cyclohexen-(4) (I) trotz vieler Versuche nicht in das entsprechende Pyrrol II umwandeln, vielmehr trat in jedem Falle völlige Verharzung ein. Da das „brückenfreie“, aber an den Atomen des Brückenkopfes je eine Phenylgruppe tragende 3.6-Diphenyl-1.2-diacetyl-cyclohexen-(4) normales Verhalten beim Pyrrolringschluß zeigte, nahm ich zur Erklärung für das unvorhergesehene Ausbleiben der Pyrrolbildung bei I an, daß die angestrebte Reaktion durch die Methylenbrücke behindert werde, indem das durch die Methylenbrücke gespannte Ringsystem Widerstand gegen den Ringschluß leistet.

Unter diesen Gesichtspunkten erwartete ich, daß eine Erhöhung der Anzahl der Brückenglieder den Widerstand gegen den Pyrrolringschluß vermindern sollte. Dies ist tatsächlich der Fall, und bereits das Diketon III mit der Äthylenbrücke ließ sich, wenn auch nicht so leicht wie die Diketone ohne

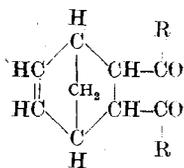
³⁾ Vergl. die Tafel.

^{*)} z.Zt. Heidelberg.

⁴⁾ falls in der Tafel nicht anders vermerkt.

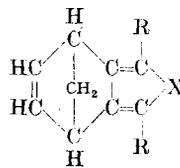
¹⁾ G. O. Schenck, B. **80**, 226 [1947].

Brücke, in das entsprechende 1.3-Dimethyl-4.7-*endo*-äthylen-4.7-dihydro-isindol (IV) umwandeln. Das „brückenhomologe“ Diketon mit der Trimethylen-Brücke dürfte sich also von den Diketonen ohne Brücke in der Leichtigkeit des Pyrrolringschlusses nicht oder nur sehr wenig unterscheiden.

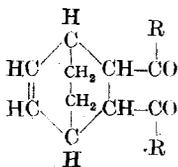


I: R = CH₃
VI: R = C₆H₅

Pyrrol- und Furanringschluß
gehindert

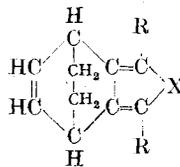


II: R = CH₃, X = NH
VIII: R = C₆H₅, X = O



III: R = CH₃
VII: R = C₆H₅

Pyrrol- u.
Furanringschluß



IV: R = CH₃, X = NH
V: R = CH₃, X = O
IX: R = C₆H₅, X = O

Die beobachtete eigentümliche und am Modell nicht ohne weiteres vorherzusehende Beeinflussung des Pyrrolringschlusses wird hiernach nicht durch die Brücke als solche hervorgerufen, sondern geht auf die Spannung im Bicyclo-[1.2.2]-hepten zurück und läßt sich gut mit den übrigen Besonderheiten dieses Ringsystems²⁾ in Zusammenhang bringen.

Die naheliegende Vermutung, daß die geschilderte Hinderung durch Ringspannung ebenso auch für den Furan- und Thiophenringschluß gelte, trifft auch für den bis jetzt erst untersuchten Furanringschluß zu. Allerdings war dies an den Diketonen I und III nicht einwandfrei festzustellen, weil die Umwandlung der aus α,β -Diacetyl-äthylen durch Diensynthese zugänglichen Diketone ohnehin recht schwierig ist¹⁾. Beim Erhitzen mit Zinkchlorid erhielt ich aus I nur ein schaumiges festes Harz, aus III aber nur Spuren einer farblosen, intensiv blau fluoreszierenden Flüssigkeit, in der möglicherweise das 1.3-Dimethyl-4.7-*endo*-äthylen-4.7-dihydro-isobenzofuran (V) vorlag.

Einen klaren Fall fand ich jedoch im Verhalten der „Brückenhomologen“ VI und VII, von denen die Endomethylenverbindung VI³⁾ durch Kochen mit phosphorsäurehaltigem Essigsäureanhydrid nicht in das Furan VIII übergeführt werden kann, während der Furanringschluß bei dem Diketon VII mit der Äthylenbrücke erwartungsgemäß, wenn auch gegenüber den Verbindungen ohne Brücke erheblich erschwert, zu dem charakteristisch blau fluoreszierenden 1.3-Diphenyl-4.7-*endo*-äthylen-4.7-dihydro-isobenzofuran (IX) führte.

²⁾ Z. B. anomale Verbrennungswärme, anomale Reaktionen der Doppelbindung.

³⁾ R. Adams u. R. B. Wearn, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1233 [1940].

Beschreibung der Versuche.

3.6-endo-Äthylen-1.2-diacetyl-cyclohexen-(4) (III): 3.3 g α,β -Diacetyl-äthylen⁴⁾ wurden mit 3 g Cyclohexadien-(1.3) in 10 ccm Alkohol 12 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels ging das Addukt zwischen 140° und 150°/14 Torr über und kristallisierte sofort. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol + Wasser Schmp. 46–48°; Ausb. annähernd quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln außer Wasser löslich; entfärbt Permanganat-Lösung. Auch Brom in Eisessig wird rasch aufgenommen, doch tritt bald unter Zersetzung eine tiefviolette Färbung ein.

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 75.10 H 8.25.

Das durch Erwärmen mit methylalkohol. Semicarbazidacetat-Lösung erhaltene Disemicarbazon schmilzt bei 227° (Zers.).

1.3-Dimethyl-4.7-endo-äthylen-4.7-dihydro-isoindol (IV): 200 mg Diketon III versetzte ich mit 1 ccm konz. Ammoniak-Lösung und 15 ccm Eisessig und ließ kräftig kochen. Die Dämpfe färbten einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schwach und uncharakteristisch braunrot; schon nach 30 Sek. erschien mit den Dämpfen flüchtig ein Stoff, der sich an der Gefäßwand kristallisiert kondensierte. Beim Abkühlen erfolgte nach 1 Min. Krystallisation, die durch Zusatz von 5 ccm Wasser vervollständigt wurde. Die so erhaltene Pyrrol-Verbindung IV schmolz nach Umkrystallisieren aus Äthanol bei 193–194°.

$C_{12}H_{15}N$ (173.3) Ber. C 83.18 H 8.73 N 8.09 Ber. C 83.03 H 8.67 N 8.19.

3.6-endo-Äthylen-1.2-dibenzoyl-cyclohexen-(4) (VII): 10 g *trans*-Dibenzoyl-äthylen ließ ich mit 10 g Cyclohexadien-(1.3) in 50 ccm Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß kochen. Beim Erkalten kristallisierte das Addukt vom Schmp. 128° rein weiß aus; Ausb. quantitativ.

$C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) Ber. C 83.55 H 6.32 Gef. C 83.68 H 6.15.

1.3-Diphenyl-4.7-endo-äthylen-4.7-dihydro-isobenzofuran (IX): 1 g Addukt VII wurde in 4 ccm Essigsäureanhydrid, das mit einer Spur sirupöser Phosphorsäure versetzt war, 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich sehr dunkel, zeigte aber im Gegensatz zum Ausgangsmaterial beim Verdünnen mit Benzol oder Äther intensiv blaue Fluorescenz; ohne Zusatz von Phosphorsäure trat keine Reaktion ein. Nach einigen Tagen kristallisierte die entstandene Verbindung IX vom Schmp. 144–146°.

$C_{22}H_{18}O$ (298.3) Ber. C 88.59 H 6.04 Gef. C 88.76 H 6.23.

3.6-endo-Methylen-1.2-diacetyl-cyclohexen-(4) (I): Die Darstellung aus α,β -Diacetyl-äthylen und Cyclopentadien erfolgte in der für das Cyclohexadien-Addukt III beschriebenen Weise. Schmp. 52°; Disemicarbazon: Schmp. 228°.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.14 H 7.92 Ber. C 74.21 H 8.04.

Verhalten beim Pyrrolringschluß: 200 mg Diketon I wurden mit 1 ccm konz. Ammoniak-Lösung und 1.5 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht (Fichtenspan-Reaktion der Dämpfe schwarz-blau). Die Kochzeiten wurden bis 30 Min. variiert, doch waren immer nur dunkle Verharzungsprodukte zu erhalten.

Verhalten beim Furanringschluß: 200 mg Diketon I in 1 ccm Essigsäureanhydrid, das eine Spur Phosphorsäure enthält, erwärmt verharzten unter Dunkelfärbung völlig. 1 g Diketon wurde zu gleichen Teilen mit Zinkchlorid gemischt in einem Sichelkölbchen über freier Flamme destilliert. Hierbei entstand nur ein schwarzes, schaumig-festes Harz.

⁴⁾ G. O. Schenck, B. 77, 661 [1944–46].