

Manfred Regitz und Hans Joachim Geelhaar

(unter Mitarbeit von Jürgen Hocker)

Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XXIV¹⁾

Mehrfache Diazogruppen-Übertragung auf CO-aktivierte Di- und Tetramethylenverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 13. November 1968)

Die 1.3.5-Trioxo-2.4-bis-diazo-Verbindungen **3a-f** sind durch zweifache Diazogruppen-Übertragung auf die 1.3.5-Triketone **1a-f** zugänglich. Die Pyrazolon-Bildung (**4**) läßt sich durch gezielte Wahl der Reaktionsbedingungen weitgehend unterdrücken. Thermolyse von **3a-e** in Toluol unter CuO-Zusatz liefert hauptsächlich Diacyl-acetylene (**8a-e**), für deren Bildung die Cyclopropenon-Zwischenstufe **7** angenommen wird. Vierfache Diazogruppen-Übertragung auf die 1.4-Bis-[1.3.5-trioxo-5-aryl-pentyl]-benzole **9a-c** führt zu den Tetradiazo-Verbindungen **10a-c**, ohne daß sich auch hier das Entstehen der Bis-pyrazolone **11a-c** ganz vermeiden läßt. α,α' -Bis-diazo-acetondicarbonsäure-äthylester-anilide (**13a** und **b**) sind auf gleiche Art zugänglich; sie cyclisieren mit Kaliumäthylat zu Salzen isomerer Diazo-triazole (**15a** und **b**), aus denen man sie beim Ansäuern wieder zurückerhält. Schließlich wurden noch die 4-Phenylsulfon-1.3-dioxo-2.4-bis-diazo-butane (**20a** und **b**) durch Diazogruppen-Übertragung synthetisiert.

Verbindungen mit zwei oder mehreren N₂-Gruppen sind verschiedentlich in der Literatur erwähnt²⁾ und verdienen Interesse im Hinblick auf ihre Carbenreaktionen. Wir haben uns deshalb mit der Frage befaßt, inwieweit sich die Diazogruppen-Übertragung³⁾ zu ihrer Synthese heranziehen läßt.

Synthese und Thermolyse von 1.3.5-Trioxo-2.4-bis-diazo-Verbindungen

Balli und *Müller*⁴⁾ konnten zeigen, daß reaktive Phenole wie Resorcin und Phloroglucin mit einem Azidiniumsalz als Diazogruppen-Überträger in 1.3-Dioxo-2.4-bis-diazo-cyclohexen bzw. 1.3.5-Trioxo-2.4.6-tris-diazo-cyclohexan umgewandelt werden; vorteilhaft wirkte sich hierbei das saure Reaktionsmedium aus, das Kupplungsreaktionen

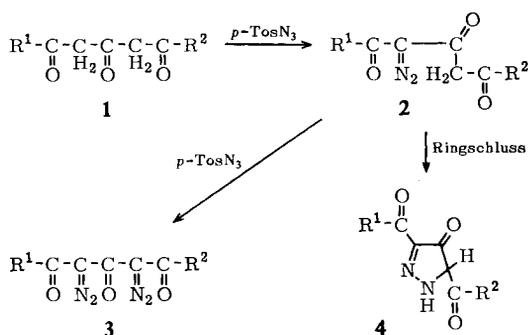
¹⁾ XXIII. Mitteil.: *M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener*, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

²⁾ Siehe hierzu *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 546, 578, 595 und 596, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

³⁾ Zusammenfass.: *M. Regitz*, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 733 (1967).

⁴⁾ *H. Balli und V. Müller*, Angew. Chem. **76**, 573 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 644 (1964).

verhinderte. Eine analoge Umwandlung von 1.3.5-Trioxo-Verbindungen **1** in Bis-diazo-Verbindungen **3** durch die im basischen Bereich erfolgende Diazogruppen-Übertragung mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid dagegen war bisher nicht möglich. Die offenbar zunächst entstandenen Monodiazo-Verbindungen **2** cyclisierten sehr schnell zu 3.5-Diacyl- Δ^2 -pyrazolonen-(4) (**4**)⁵⁾. Dieser letzte Reaktionsschritt läßt sich nun weitgehend zugunsten einer nochmaligen Einführung einer N₂-Gruppe (**2** → **3**) unterdrücken, wenn man das Toluolsulfonsäure-azid mit der Base (hier Triäthylamin) in Acetonitril vorlegt und die Bis-methylenverbindung **1** langsam zutropft. Die 1.3.5-Trioxo-2.4-bis-diazo-Verbindungen (**3a**–**f**) entstehen in Ausbeuten von ca. 60–80% und lassen sich ohne Schwierigkeiten von den schwer löslichen 3.5-Diacyl-pyrazolonen-(4) (**4a**–**f**) abtrennen. Ihre Struktur ist gesichert durch Elementaranalyse und das Auftreten von Diazo- und recht langwelligen Carbonylbanden im IR-Spektrum (s. Tab. 3).



1-4	a	b	c	d	e	f
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	CH ₃

Die Thermolyse der Bis-diazo-Verbindungen **3a**–**e** in Toluol unter Zusatz von Kupfer(II)-oxid (um die Wolff-Umlagerung möglichst zu unterdrücken⁶⁾) verläuft sehr komplex⁷⁾ und liefert zunächst wieder auf Grund ihrer geringen Löslichkeit bis zu 9% 3.5-Diacyl-pyrazolone-(4) (**4a**, **b**, **d**, **e**). Durch Dünnschichtchromatographie der eingesetzten Bis-diazo-Verbindungen wurde gezeigt, daß **4** nicht etwa über deren Synthese in das Thermolysegemisch eingeschleppt wurde. Für die Bildung von **4** sollte das Carben **5** verantwortlich sein, das nach H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel den Ring schließt⁸⁾. Die weitere Aufarbeitung des Gemisches durch Säulenchromatographie lieferte als Hauptprodukte Diacyl-acetylene (**8a**–**e**) bis zu ca. 50%. **8a** und **b** waren bereits vom Acetylen ausgehend synthetisiert worden⁹⁾. Die symmetrische

⁵⁾ M. Regitz und H. J. Geelhaar, Chem. Ber. **101**, 1473 (1968).

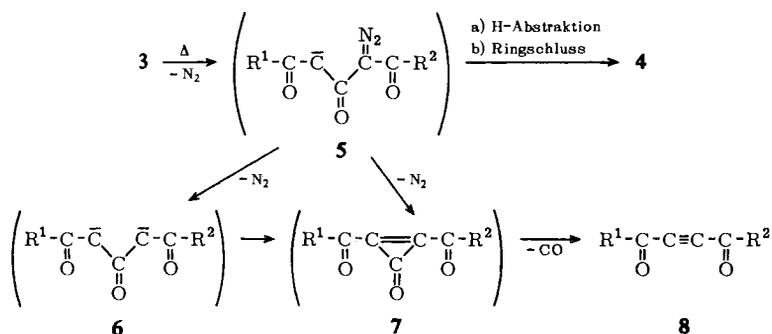
⁶⁾ s. l. c.²⁾, S. 615.

⁷⁾ Dünnschichtchromatographisch lassen sich mindestens sechs Reaktionsprodukte nachweisen (Kieselgel GF₂₅₄, Chloroform/Methanol 99 : 1).

⁸⁾ Zur H-Abstraktion durch Carbene s. z. B. W. Kirmse, Carben Chemistry, 1. Aufl., S. 86, Academic Press, New York 1964; W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 (1958).

⁹⁾ M. G. Dupont, Bull. Soc. chim. France **15**, 606 (1914).

(**8a–c**) oder annähernd symmetrische Substitution (**8d, e**) macht die Acetylen-Valenzschwingung IR-inaktiv¹⁰); chemisch läßt sich die Dreifachbindung aber, wie im Falle von **8a** gezeigt wird, durch Addition von Diazomethan zum 3,4-Dibenzoylpyrazol nachweisen. Die gleiche Verbindung erhielten *Smith* und *Howard*¹¹) aus *trans*-Dibenzoyl-äthylen und Diazomethan bei anschließender Bromoxydation.



3-8	a	b	c	d	e
R ¹	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)

In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei der Thermolyse beträchtliche Mengen Kohlenmonoxid entstehen (s. S. 1748), können die Diacyl-cyclopropenone **7** als Vorstufe der Acetylene **8** angesehen werden. Schließlich ist bekannt, daß Diphenyl-cyclopropenon bei 130–140° zu Diphenyl-acetylen und Kohlenmonoxid zerfällt¹²). Das „Carbendimere“ **7** könnte sowohl direkt aus **5** als auch über das 1,3-Dicarbonyl **6** entstehen; im Falle der analogen Umwandlung von α -Diazo-ketonen in 1,2-Diacyl-äthylene⁶) wird der Olefinbildung aus Carben und Diazoverbindungen der Vorzug vor der Carbendimerisierung gegeben *.¹³).

Tetrakis-diazo-Verbindungen und Bis-pyrazolone-(4)

1,4-Bis-[1.3.5-trioxo-5-phenyl-pentyl]-benzol (**9a**), das die strukturellen Voraussetzungen für eine vierfache Diazogruppen-Übertragung mitbringt, ist kürzlich durch Kondensation von Terephthalsäure-dimethylester mit Benzoylacetone/Natriumhydrid hergestellt worden¹⁴); **9b** und **9c** erhielten wir analog. Ihre Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid erfolgte im Hinblick auf Synthese der Tetrakis-diazo-Verbindungen **10a–c** nach den zuvor für **3** abgehandelten Gesichtspunkten; die Ausbeuten sind sehr hoch, die Bildung der Bis-pyrazolone-(4) **11a–c** ließ sich allerdings nicht voll-

* *Anm. b. d. Korr.* (29. 3. 69): Nicht ausschließen läßt sich ein alternativer Mechanismus, bei dem **3** unter CO-Abspaltung zunächst in eine 1,2-Bis-diazo-Verbindung übergeht, die dann in Stickstoff und **8** zerfällt; der letzte Reaktionsschritt ist bekannt. Vgl. I. c.²), S. 577.

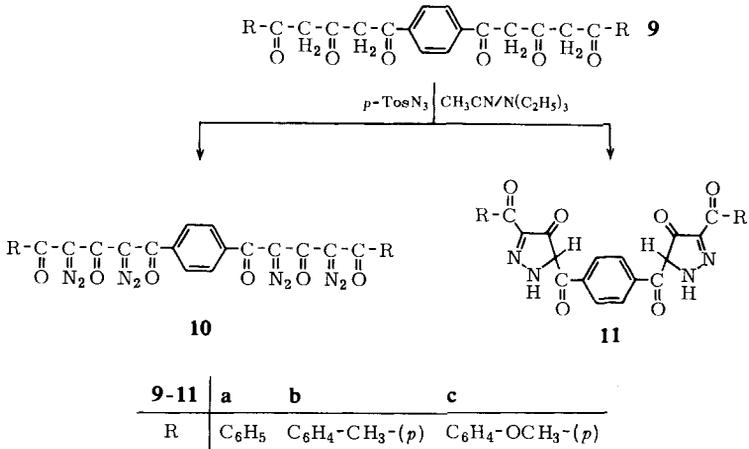
¹⁰) *J. H. Wotiz* und *F. A. Miller*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3441 (1949); *J. L. H. Allan*, *G. D. Meakins* und *M. C. Whiting*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 1874.

¹¹) *L. J. Smith* und *K. L. Howard*, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 159 (1943).

¹²) *R. Breslow*, *R. Haynie* und *J. Mirra*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 247 (1959).

¹³) s. I. c.⁸), S. 131.

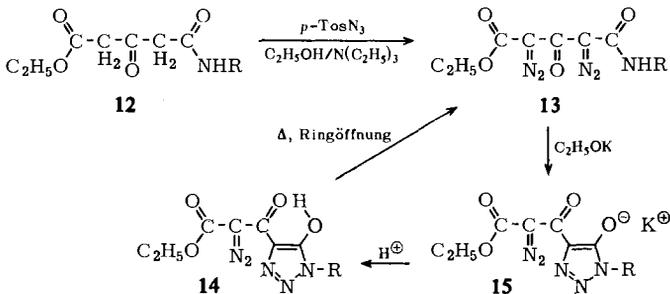
¹⁴) *D. M. von Schriltz*, *M. L. Miles* und *C. R. Hauser*, *J. org. Chemistry* **32**, 1774 (1967).



ständig unterdrücken (Ausb. <10%). Sowohl **10a**–**c** als auch **11a**–**c** zeigen im IR-Spektrum die ihrer Struktur entsprechenden Banden (s. Tab. 4). Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Tautomerieverhältnisse von **11** ist wegen der Schwerlöslichkeit in den üblichen Solventien nicht möglich; jedoch deutet die starke IR-Absorption im NH/OH-Bereich (s. Tab. 4) ebenso wie die Farbreaktionen mit methanol. Eisen(III)-chlorid auf das Vorliegen tautomerer Enolformen hin.

α,α' -Bis-diazo-acetondicarbonsäure-äthylester-anilide

Als weitere Modellverbindungen wurden die Acetondicarbonsäure-äthylester-anilide **12a** und **b** der Diazogruppen-Übertragung in Äthanol/Triäthylamin unterworfen, wobei die entsprechenden Bis-diazo-Derivate **13a** und **b** entstanden. Die IR-Daten (s. Tab. 1), vor allem das Auftreten einer NH-Bande, schließen die ebenfalls mögliche Diazotriazol-Struktur **14a** bzw. **b** aus (NH-Signal im NMR-Spektrum bei $\delta = 11.0$ ppm, 50proz. Lösung in CDCl_3). Struktur **14** war von uns in Betracht gezogen worden, da z. B. Diazomalonsäure-methylester-amid mit Natriumäthylat in Äthanol zum Natriumsalz des isomeren 5-Hydroxy-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4)-methylesters cyclisiert¹⁵⁾.



12-15a: R = C_6H_5 , **b**: R = $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$

¹⁵⁾ O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **373**, 336 (1910); s. auch l. c.²⁾, S. 512.

Tab. 2. IR-Daten (KBr) von **20** [cm⁻¹]

20	R	C=N ₂	C=O	SO ₂
a	CH ₃	2151	1667	1333, 1302
		2123		1164, 1151
b	C ₆ H ₅	2137	1635	1330, 1318
		2119		1176, 1151

Versucht man dagegen die präparativ einstufige Umwandlung von **19a** in **20a** mit 2 Mol des Diazogruppen-Überträgers in Äthanol/Triäthylamin, so entsteht auch bei verlängerter Reaktionszeit ein Gemisch von Mono- und Bis-diazo-Verbindung. Es überrascht etwas, daß **19b** unter diesen Bedingungen glatt in 4-Phenylsulfon-1,3-dioxo-2,4-bis-diazo-1-phenyl-butan (**20b**) umgewandelt wird. Die Struktur von **20a** und **b** ist durch Elementaranalyse und IR-Daten (Tab. 2) belegt.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt weiter der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung sowie der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung eines Stipendiums (H. J. G.). Herrn Dipl.-Chem. H. Schäfer danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4 aufgenommen, die Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch¹⁶⁾ ausgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,3,5-Trioxo-2,4-bis-diazo-Verbindungen 3a–f durch Diazogruppen-Übertragung: Zu 15.8 g (80 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-azid¹⁷⁾ und 8.1 g (80 mMol) Triäthylamin in 20 ccm absol. Acetonitril tropft man unter Stickstoff- und Feuchtigkeitsausschluß bei –10° unter Rühren innerhalb 2 1/2 Stdn. eine ca. 40° warme Lösung von 40 mMol 1,3,5-Trioxo-Verbindung (**1a**, **b**, **d**–**f**)¹⁸⁾ in 500 ccm absol. Acetonitril und rührt weitere 2 Stdn. im auftauenden Kältebad (im Falle von **3c** verwendet man 900 ccm Acetonitril bei einer Zutropfdauer von 3 1/2 Stdn.). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 30°/12 Torr nimmt man den Rückstand, der kein Triäthylamin mehr enthalten darf, in 500 ccm Äther auf, filtriert von ungelöstem 3,5-Diacyl-pyrazolon-(4) (**4a**–**f**) und schüttelt 5 Min. mit 5 g Kaliumhydroxid in 300 ccm Wasser aus. Man wäscht zweimal mit je 200 ccm Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, engt i. Vak. auf 80–100 ccm ein, beläßt bei –20° und wäscht nach Absaugen mit 20 ccm Äther nach. Ausbeuten, Lösungsmittel, Zersetzungspunkte und Analysen befinden sich in Tab. 3.

Thermolyse der 1,3,5-Trioxo-2,4-bis-diazo-Verbindungen 3a–e in Toluol: 2.0 g Kupfer(II)-oxid in 50 ccm absol. Toluol werden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Hierzu tropft man unter magnetischem Rühren die Lösung von **3a**–**e** in Toluol so, daß die Suspension nicht allzusehr schäumt. Das entweichende Gas wird über einer pneumatischen Wanne aufgefangen; es enthält Kohlenmonoxid, das durch Reduktion von Palladium(II)-chlorid in wäßr. Essigsäure/Natriumacetat zu elementarem Palladium nachgewiesen wurde. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Kupfer(II)-oxid heiß abfiltriert, mit 20 ccm Toluol gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus den Rückständen

¹⁶⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹⁷⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1968).

¹⁸⁾ M. L. Miles, T. M. Harris und C. R. Hauser, J. org. Chemistry **30**, 1007 (1965).

Tab. 3. Dargestellte 1.3.5-Trioxo-2,4-bis-diazo-Verbindungen 3a-f

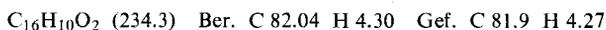
1.3.5-Trioxo-2,4-bis-diazo-	Ausb. [%]	Aussehen (Umkrist. aus)	Zers.-P.*)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	IR (KBr) cm^{-1} C=O/ C=C/Caromat.	
					C H N	C=N ₂	
-1,5-diphenyl-pentan (3a)	64	hellgelbe Nadeln (Methylchlorid/Äther)	107°	C ₁₇ H ₁₀ N ₄ O ₃ (318.3)	Ber. 64.15 3.17 17.61 Gef. 63.9 3.26 17.6	2146 2114	1634 1590
-1,5-bis-[4-methoxy-phenyl]- pentan (3b)	81	hellgelbe Nadeln (Methylchlorid/Äther)	111°	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₅ (378.3)	Ber. 60.32 3.73 14.81 Gef. 60.1 3.71 15.2	2146 2110	1631 1613 1595
-1,5-bis-[4-chlor-phenyl]- pentan (3c)	57	hellgelbe Nadeln (Methylchlorid/Äther)	137°	C ₁₇ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ (387.2)	Ber. 52.73 2.08 14.47 Gef. 52.4 2.21 14.5	2155 2132	1650 1631 1603
-1-phenyl-5-[4-methoxy- phenyl]-pentan (3d)	86	hellgelbe Nadeln (Methanol)	112°	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ (348.3)	Ber. 62.07 3.47 16.09 Gef. 61.7 3.51 15.9	2151 2123	1637 1605 1592
-1-phenyl-5-[4-chlor-phenyl]- pentan (3e)	62	gelbe Nadeln (Methylchlorid/Äther)	114°	C ₁₇ H ₉ ClN ₄ O ₃ (352.3)	Ber. 57.95 2.58 15.9 Gef. 58.2 2.51 15.6	2151 2114	1639 1608 1595
-1-phenyl-hexan (3f)	80	gelbe Nadeln (Äther)	95°	C ₁₂ H ₈ N ₄ O ₃ (256.2)	Ber. 56.25 3.15 21.87 Gef. 56.1 3.12 21.7	2151	1656 1639 1613

*) Aufheizgeschwindigkeit 5°/Min.

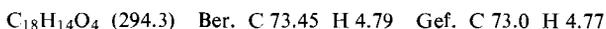
wurden die 3,5-Diacyl-pyrazolone-(4) **4** durch ihre Schwerlöslichkeit in den unten angegebenen Lösungsmitteln abgetrennt. Aus den Filtraten erhält man im Falle der chromatographischen Aufarbeitung die Diacyl-acetylene **8** als erste die Säule verlassende Substanzen. Das Ende der Chromatographie wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel Merck GF₂₅₄, Chloroform/Methanol 99 : 1) ermittelt.

Dibenzoyl-acetylen (8a): Der aus 6.4 g **3a**/100 ccm Toluol erhaltene dunkelbraune Rückstand wird in 20 ccm Methylenchlorid aufgenommen, wobei 0.4 g (9%) 3,5-Dibenzoyl-*A*²-pyrazolon-(4) (**4a**) vom Schmp. 261–263° (Lit.⁵): 263° erhalten wurden. Identifizierung durch IR-Spektrum.

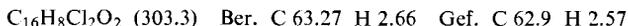
Das Filtrat wird an 120 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit Methylenchlorid chromatographiert und das rohe **8a** (2.6 g) rechromatographiert. Ausb. 2.2 g (47%) hellgelbe kantige Kristalle vom Schmp. 112° (Lit.⁹): 112°). Misch-Schmp. mit authent. Probe.



Bis-[4-methoxy-benzoyl]-acetylen (8b): Aus 3.8 g **3b**/200 ccm Toluol erhält man 3.1 g eines dunklen harzigen Rückstandes, der nach Aufnehmen in 30 ccm Chloroform 0.3 g (9%) 3,5-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-*A*²-pyrazolon-(4) (**4b**) vom Schmp. 237° (Lit.⁵): 239° liefert. Identifizierung durch IR-Vergleich. Das Filtrat wird in drei Ansätzen an je 120 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit Chloroform (je 500 ccm) chromatographiert. Ausb. 1.3 g (44%) farblose Nadeln vom Schmp. 138° (Lit.⁹): 138°).

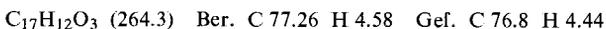


Bis-[4-chlor-benzoyl]-acetylen (8c): Der aus 1.0 g **3c**/50 ccm Toluol unter Verwendung von nur 1.0 g Kupfer(II)-oxid erhaltene Rückstand wird in 10 ccm Chloroform gelöst und an 120 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit Chloroform/Methanol (99 : 1) chromatographiert. Die letzten Fraktionen werden, da etwas verunreinigt, aus wenig Chloroform unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Ausb. 0.33 g (42%) hellbeigefarbene Kristalle vom Zers.-P. 160°.



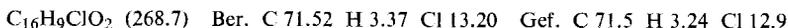
Benzoyl-[4-methoxy-benzoyl]-acetylen (8d): Der aus 3.5 g **3d**/150 ccm Toluol erhaltene braune Rückstand (3.0 g) liefert nach Aufnehmen in 5 ccm Benzol 0.1 g (3%) 3-Benzoyl-5-[4-methoxy-benzoyl]-*A*²-pyrazolon-(4) (**4d**) vom Schmp. 235° (Lit.⁵): 236°). Identifizierung durch IR-Vergleich.

Das Filtrat wird an 200 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit Benzol chromatographiert. Die letzten Fraktionen werden, da leicht verunreinigt, aus wenig Methylenchlorid unter Zusatz von Äther umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (36%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 78°.



Benzoyl-[4-chlor-benzoyl]-acetylen (8e): Der aus 3.5 g **3e**/150 ccm Toluol erhaltene braune Rückstand liefert mit 20 ccm Aceton 0.9 g eines kristallinen Produktes, das man in wenig Methylenchlorid aufnimmt. Ungelöst bleiben 0.25 g (8%) 3-Benzoyl-5-[4-chlor-benzoyl]-*A*²-pyrazolon-(4) (**4e**) vom Schmp. 259° (Lit.⁵): 260°). Identifizierung durch IR-Vergleich.

Obiges Filtrat wird nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther versetzt, wobei 0.80 g (30%) **8e** vom Schmp. 144° ausfallen.



3,4-Dibenzoyl-pyrazol: 0.90 g Dibenzoyl-acetylen (**8a**) in 30 ccm Äther/20 ccm Methanol werden unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit einer aus 2.0 g Nitrosomethylharnstoff bereiteten äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und das aus-

gefallene Pyrazol (0.50 g) nach 2½ Stdn. abgesaugt. Beim Einengen des Filtrates erhält man weitere 0.30 g; Gesamtausb. 0.80 g (75%). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 172° (Lit.¹¹⁾: 169°).

C₁₇H₁₂N₂O₂ (276.3) Ber. C 73.89 H 4.38 N 10.14 Gef. C 73.4 H 4.30 N 10.0

Bis-pyrazolone 11 und Tetrakis-diazo-Verbindungen 10

1.4-Bis-[1.3.5-trioxo-5-phenyl-pentyl]-benzol (9a): Durch Kondensation von *Terephthalsäure-dimethylester* mit *Benzoylacetone* in Gegenwart von *Natriumhydrid*¹⁴⁾.

1.4-Bis-[1.3.5-trioxo-5-p-tolyl-pentyl]-benzol (9b): Analog **9a**¹⁴⁾ erhält man aus 9.7 g (0.05 Mol) *Terephthalsäure-dimethylester*, 17.6 g (0.1 Mol) *p-Toluoyl-aceton*¹⁹⁾ und 13.8 g *Natriumhydrid* (50proz. in Öl) 7.8 g (32%) **9b** vom Schmp. 210°, nachdem man das Rohprodukt 3 Tage im Soxhlet mit Äthanol extrahierte (vgl. l. c.¹⁴⁾). Aus Dioxan/Dimethylformamid (4 : 1) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 212°.

C₃₀H₂₆O₆ (482.5) Ber. C 74.67 H 5.43 Gef. C 74.3 H 5.39

1.4-Bis-[1.3.5-trioxo-5-(4-methoxy-phenyl)-pentyl]-benzol (9c): Analog **9a**¹⁴⁾ erhält man aus 9.7 g (0.05 Mol) *Terephthalsäure-dimethylester*, 19.2 g (0.1 Mol) *4-Methoxy-benzoyl-aceton*²⁰⁾ und 13.8 g *Natriumhydrid* (50proz. in Öl) bei 4 stdg. Reaktion 8.6 g (33%) **9c** vom Schmp. 195–198°, nachdem man das Rohprodukt 2 Tage im Soxhlet mit Äthanol extrahierte. Aus Dioxan/Dimethylformamid (5 : 1) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 214°.

C₃₀H₂₆O₈ (514.5) Ber. C 70.03 H 5.09 Gef. C 69.7 H 5.2

1.4-Bis-[4-oxo-5-acyl-Δ⁵-pyrazolinyl-(3)-carbonyl]-benzole (11a–c) und 1.4-Bis-[1.3.5-trioxo-2.4-bis-diazo-5-aryl-pentyl]-benzole (10a–c): 2.5 mMol fein pulverisierte *Tetramethylenverbindung 9a–c* in 250 ccm absol. Acetonitril/2 g *Triäthylamin* werden in einem Tropftrichter unter Stickstoff mit einem hochtourigen Rührer gut durchgemischt. Die Suspension tropft man in 1½ Stdn. zu der im Eis/Kochsalz-Bad gerührten und ebenfalls unter Stickstoff gehaltenen Lösung von 2 g (10 mMol) *p-Toluolsulfonsäure-azid*¹⁷⁾ in 10 ccm absol. Acetonitril. Man rührt weitere 4 Stdn. im auftauenden Kältebad und saugt die schwerlöslichen *Bis-pyrazolone 11a–c* ab. Das Filtrat wird bei 30°/12 Torr eingedampft und der gelbe Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen, wobei **10a–c** ungelöst zurückbleiben. Ausbeuten, Lösungsmittel, Schmelzpunkte und Analysen s. Tab. 4.

α,α'-Bis-diazo-acetondicarbonsäure-äthylester-anilide und α-Diazo-acylessigsäure-anilide

*Acetondicarbonsäure-äthylester-p-anisidid (12b)*²¹⁾: 200 g *Acetondicarbonsäure-diäthylester* und 160 g *p-Anisidin* werden im Autoklaven 5 Tage auf 100–110° erhitzt und die noch warme dunkle Lösung in 1500 ccm Benzol eingetragen. Es scheiden sich 80 g (36%) *Acetondicarbonsäure-di-p-anisidid* ab. Aus Äthanol farblose Schuppen vom Schmp. 192°.

C₁₉H₂₀N₂O₅ (356.4) Ber. C 64.04 H 5.66 N 7.86 Gef. C 63.8 H 5.65 N 7.7

Das Filtrat wird i. Vak. vom Benzol befreit und im Kühlschrank belassen, wobei sich nach einiger Zeit 46 g (18%) *β-p-Anisidino-glutaconsäure-äthylester-p-anisidid* abgeschieden haben. Aus absol. Äther farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

C₂₁H₂₄N₂O₅ (384.4) Ber. C 65.61 H 6.29 N 7.12 Gef. C 65.1 H 6.26 N 7.2

20 g des Glutaconsäure-Derivats werden in einer Reibschale mit 150 ccm 6*n* HCl verrieben, nach 3 Stdn. mit 250 ccm Wasser versetzt und mit 150 ccm Äther einige Min. ausgeschüttelt.

¹⁹⁾ U. Basu, J. Indian chem. Soc. **8**, 119 (1931), C. A. **25**, 4881 (1931).

²⁰⁾ Analog *p-Toluoyl-aceton*, s. l. c.¹⁹⁾.

²¹⁾ In Anlehnung an die Herstellung von *Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid*: E. Besthorn und E. Garben, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3443 (1900).

Tab. 4. Dargestellte Bis-pyrazolone-(4) **11a** - c und Tetrakis-diazo-Verbindungen **10a** - c

-benzol	Ausb. [%]	Aussehen (Umkrist. aus)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	IR-Banden (KBr) [cm ⁻¹]
1.4-Bis-[4-oxo-5-benzoyl- Δ^5 -pyrazolyl-(3)-carbonyl]- (11a)	3	farblose Kristalle (Dimethylformamid)	> 360°	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ O ₆ (506.5)	Ber. 66.40 Gef. 66.0	3.58 3.71	11.06 10.9	NH/OH: 3300, 3195 C=O/C=C: 1639, 1623, 1585, 1570
1.4-Bis-[1,3,5-trioxo-2,4-bis-diazo-5-phenyl-pentyl]- (10a)	95	hellgelbe Kristalle (Methylenchlorid, Fälln mit Äther)	114° (Zers.)	C ₃₈ H ₁₄ N ₈ O ₆ (558.5)	Ber. 60.22 Gef.*) 59.4	2.53 2.49	20.06 19.0	C=N ₂ : 2151, 2119 C=O/C=C: 1639, 1605, 1585
1.4-Bis-[4-oxo-5-(4-methyl-benzoyl)- Δ^5 -pyrazolyl-(3)-carbonyl]- (11b)	8	farblose Kristalle (Dimethylformamid)	> 360°	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₆ (534.5)	Ber. 67.41 Gef. 66.9	4.15 3.99	10.48 10.3	NH/OH: 3322, 3215 C=O/C=C: 1618, 1577, 1560
1.4-Bis-[1,3,5-trioxo-2,4-bis-diazo-5- <i>p</i> -tolyl-pentyl]- (10b)	90	hellgelbes Kristallpulver (Methylenchlorid, Fälln mit Äther)	119° (Zers.)	C ₃₀ H ₁₈ N ₈ O ₆ (586.5)	Ber. 61.43 Gef.*) 61.1	3.09 3.0	19.11 19.0	C=N ₂ : 2160, 2119 C=O/C=C: 1637, 1613, 1592
1.4-Bis-[4-oxo-5-(4-methoxy-benzoyl)- Δ^5 -pyrazolyl-(3)-carbonyl]- (11c)	9	farblose Kristalle (Dimethylformamid)	> 360°	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₈ (566.5)	Ber. 63.71 Gef. 63.3	3.92 3.86	9.91 9.8	NH/OH: 3300, 3195 C=O/C=C: 1621, 1570, 1558
1.4-Bis-[1,3,5-trioxo-2,4-bis-diazo-5-(4-methoxy-phenyl)-pentyl]- (10c)	90	hellgelbe Nadeln (Methylenchlorid, Fälln mit Äther)	123° (Zers.)	C ₃₀ H ₁₈ N ₈ O ₈ (618.5)	Ber. 58.26 Gef.*) 57.5	2.93 2.78	18.12 17.3	C=N ₂ : 2165, 2128 C=O/C=C: 1642, 1610, 1595

*) Nach 20 Stdn. Trocknen bei 40°/0.01 Torr. Die Proben enthalten trotzdem noch geringe Mengen Methylenchlorid (10a 1.7%, 10b 0.4%, 10c 1.3% Cl); CH₂-Signal im NMR-Spektrum (CDCl₃) bei δ = 5.31 ppm.

Die wäbr. Phase wird noch zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers verbleiben 11.4 g eines dunklen Öles, das beim Behandeln mit absol. Äther langsam kristallisiert. Ausb. 8.6 g (59%) **12b**; aus Wasser feine Nadeln vom Schmp. 85°.

$C_{14}H_{17}NO_5$ (279.3) Ber. C 60.20 H 6.14 N 5.02 Gef. C 59.9 H 6.12 N 5.0

α,α' -Bis-diazo-acetondicarbonsäure-äthylester-anilid (**13a**): Zur Lösung von 5.0 g (20 mMol) Acetondicarbonsäure-äthylester-anilid (**12a**)²¹ in 80 ccm Äthanol/4.0 g (40 mMol) Triäthylamin tropft man bei -5° unter Rühren 8.0 g (40 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-azid¹⁷ in 20 ccm Äthanol und rührt 1 1/2 Stdn. im Kältebad, wobei sich **13a** abscheidet. Ausb. 3.7 g (89%) Rohprodukt vom Schmp. 108°. Aus Äthanol hellgelbe lichtempfindliche Kristalle vom Schmp. 113–114°.

$C_{13}H_{11}N_5O_4$ (301.3) Ber. C 51.83 H 3.68 N 23.25 Gef. C 51.9 H 3.53 N 23.1

α,α' -Bis-diazo-acetondicarbonsäure-äthylester-*p*-anisidid (**13b**): 5.6 g (20 mMol) **12b** liefern wie vorstehend 4.7 g (71%) **13b** vom Zers.-P. 95–98°. Aus Methanol hellgelbe lichtempfindliche Nadeln vom Zers.-P. 102°.

$C_{14}H_{13}N_5O_5$ (331.3) Ber. C 50.76 H 3.96 N 21.14 Gef. C 50.7 H 3.91 N 21.2

Kaliumsalz des 5-Hydroxy-1-phenyl-4-[α -diazo-äthoxymalonyl]-1.2.3-triazols (**15a**): Zu 1.5 g **13a** in 20 ccm Äthanol/80 ccm Äther tropft man unter Rühren im Eisbad die Lösung von 0.2 g Kalium in 20 ccm Äthanol. Nach 1 1/2 Stdn. zentrifugiert man den feinkristallinen Niederschlag ab und wäscht mit Äther. Ausb. 1.4 g (83%) aus Äthanol/Wasser (1 : 2) farbloses Pulver vom Zers.-P. ca. 150°.

$KC_{13}H_{10}N_5O_4$ (339.4) Ber. C 46.01 H 2.97 N 20.64 Gef. C 45.6 H 2.84 N 20.3

Kaliumsalz des 5-Hydroxy-1-[4-methoxy-phenyl]-4-[α -diazo-äthoxymalonyl]-1.2.3-triazols (**15b**): Analog **15a** liefern 1.65 g **13b** 1.6 g (87%) Kaliumsalz; aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Zers.-P. ca. 130°.

$KC_{14}H_{12}N_5O_5$ (369.4) Ber. C 45.42 H 3.35 N 18.96 Gef. C 45.3 H 3.21 N 18.7

Ansäuern der Kaliumsalze **15a** und **b** mit verd. Schwefelsäure (1 Stde. Rühren der wäbr. Suspension bei 0°) und anschließendes Umkristallisieren der Rohprodukte aus Äthanol liefert die Bis-diazo-Verbindungen **13a** und **b** (Identifizierung durch IR-Spektrum).

α -Diazo-acetessigsäure-anilid (**18a**): Zu 4.4 g (25 mMol) Acetessigsäure-anilid (**16a**)²² in 50 ccm Äthanol gibt man 0.58 g (25 mg-Atom) Natrium in 30 ccm Äthanol und tropft hierzu bei Rühren im Eisbad 4.9 g (25 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-azid¹⁷ in 20 ccm Äthanol. Nach 2 Stdn. wird die Hälfte des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und das abgeschiedene **17a** nach Kühlen auf 0° abgesaugt. Ausb. 5.45 g (97%) aus Äthanol oder Äthanol/Wasser (1:1) farblose Kristalle vom Zers.-P. 191°, die mit methanol. Eisen(III)-chlorid eine rotbraune Farbreaktion geben²³. Ansäuern einer wäbr. Lösung von **17a** mit 6 *n* HCl bei 0° liefert das freie Triazol (**17a**, OH statt O⁻Na⁺) zu 72%, welches beim Umkristallisieren aus siedendem Äthanol vollständig zu **18a** isomerisiert. Schwachgelbe Kristalle vom Zers.-P. 121°.

$C_{10}H_9N_3O_2$ (203.2) Ber. C 59.10 H 4.46 N 20.68 Gef. C 59.4 H 4.47 N 20.7

α -Diazo-benzoylessigsäure-anilid (**18b**): 6.0 g (25 mMol) Benzoylessigsäure-anilid (**16b**)²⁴ liefern analog **18a** 7.2 g (100%) Natriumsalz **17b**, das beim Ansäuern in Äthanol/Wasser

²² J. W. Williams und J. A. Krynetsky, Org. Syntheses **21**, 4 (1941).

²³ Auf die Wiedergabe der Elementaranalyse wird verzichtet, da die Substanz nur unvollständig verbrennt.

²⁴ C. J. Kibler und A. Weissberger, Org. Syntheses **25**, 7 (1945).

92% Triazol (**17b**, OH statt O[⊖]Na[⊕]) liefert. Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln von **18b** vom Schmp. 101°.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.84 Gef. C 67.8 H 4.03 N 15.8

Mit Natriumäthylat in Äthanol unter den Bedingungen der Diazogruppen-Übertragung auf **16** (vorstehend) gehen **18a** und **b** in quantitat. Ausb. wieder in **17a** und **b** über; Identifizierung durch IR-Vergleich.

1-Phenylsulfon-2,4-dioxo-1,3-bis-diazo-pentan (20a): 1.1 g *1-Phenylsulfon-2,4-dioxo-3-diazo-pentan*⁵⁾ in 20 ccm absol. Acetonitril/0.4 g Triäthylamin werden unter Rühren im Eisbad mit 0.8 g *p-Toluolsulfonsäure-azid*¹⁷⁾ versetzt. Nach 1 Stde. wird die rotbraune Lösung bei 35°/12 Torr eingedampft und der ölige Rückstand mit 3 ccm Äthanol zur Kristallisation gebracht. Nach Kühlen bei 0° erhält man 0.5–0.55 g (41–45%) rohes **20a** vom Zers.-P. 111–112°. Aus Äthanol beigefarbene Kristalle vom Zers.-P. 115–116°.

C₁₁H₈N₄O₄S (292.3) Ber. C 45.20 H 2.76 N 19.17 Gef. C 45.5 H 2.74 N 19.4

4-Phenylsulfon-1,3-dioxo-2,4-bis-diazo-1-phenyl-butan (20b): 1.2 g *4-Phenylsulfon-1,3-dioxo-1-phenyl-butan (19b)*²⁵⁾ liefern analog **13a** 0.7 g rohes **20b** vom Zers.-P. 105–107°. Das äthanol. Filtrat wird bei 40°/12 Torr zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 25 ccm Methylenchlorid aufgenommen, mit 0.5 g Kaliumhydroxid in 25 ccm Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein Öl, das nach Anreiben mit 1.5 ccm Äthanol und Kühlen weitere 0.15 g **20b** liefert. Gesamtausb. 0.85 g (60%). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Zers.-P. 110–112° (>100° Rotfärbung).

C₁₆H₁₀N₄O₄S (354.3) Ber. C 54.23 H 2.85 N 15.82 Gef. C 53.9 H 2.80 N 15.7

²⁵⁾ W. I. O'Sullivan, D. F. Tavares und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3453 (1961).

[521/68]