

Bernd Eistert und Peter Donath

Notiz über aldolartige Additionsprodukte aus Diazoalkanen und Carbonylverbindungen *)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 1. Oktober 1969)

Die „aldolartige“ Addition von Diazoessigester an Alloxan ist schon lange bekannt¹⁾. Inzwischen wurden analoge Additionen von Diazoessigester und α -Diazo-ketonen an verschiedene andere Verbindungen mit aktivierten CO-Gruppen gefunden²⁾.

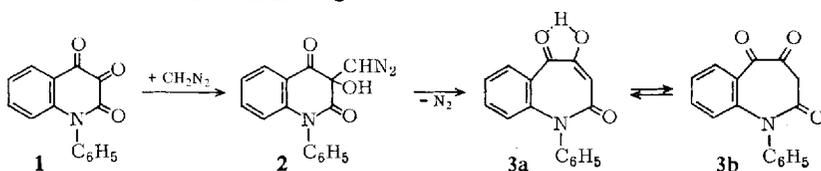
1:1-Addukte von Diazomethan an Aldehyde, die als β -Hydroxy-diazoalkane angesprochen wurden:



wurden als Zwischenprodukte bei Umsetzungen von 2 Mol Aldehyd mit 1 Mol Diazomethan postuliert³⁾, doch waren sie bisher nicht in Substanz isolierbar.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf unsubstituiertes Isatin wurden anstelle eines Epoxids oder eines Ringweiterungsprodukts zuweilen farblose Kristalle erhalten, die vermutlich aus 3-Hydroxy-3-diazomethyl-oxindol bestanden, aber bei Isolierungsversuchen explodierten⁴⁾. Uneinheitliche, zersetzliche Produkte, die bei 2100/cm mehr oder weniger kräftige Diazobanden zeigten, bildeten sich aus Diazomethan und 3.4.5-Trioxo-1.2-diphenylpyrazolidin; sie verloren ihren Stickstoff jedoch völlig bei Umkristallisierungsversuchen⁵⁾. Ein analysenreines kristallines 1:1-Addukt vom Zers.-P. 110–111° wurde bisher nur einmal aus Chrysenchinon und Diazoäthan erhalten; sein IR-Spektrum zeigte eine intensive Diazobande (bei 2040/cm) und eine OH-Bande (bei 3430/cm), doch ließ sich der Versuch bisher nicht reproduzieren⁶⁾.

Die reproduzierbare Herstellung eines reinen, kristallinen, in der Kälte relativ stabilen 1:1-Diazomethanaddukts **2** gelang uns erstmals bei der Umsetzung von 1-Phenyl-chinisisatin (**1**) mit ätherischer Diazomethanlösung:



*) IV. Mitteilung über Umsetzungen von vic. Polycarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazoverbindungen. Als III. Mittelteil soll gelten: B. Eistert, W. Eifler und O. Ganster, Chem. Ber. 102, 1988 (1969).

1) H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. 436, 154 (1924).

2) B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. 96, 1234 (1963); B. Eistert und E.-A. Hackmann, Liebigs Ann. Chem. 657, 120 (1962); B. Eistert und G. Borggreffe, ebenda 718, 142 (1968), u. a.

3) B. Eistert, M. Regitz, H. Schwall und G. Heck in Präparative Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band X/4, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1968, und zwar S. 714 ff.; Beispiele S. 716, 719, 720, 722 u. a.

4) Versuche von Dr. M. Regitz (1963).

5) Versuche von M. Saleh (1969).

6) Versuche von Dipl.-Chem. G. Küffner (1969).

Die Konstitution **2** ergibt sich aus dem IR-Spektrum (in KBr), das bei 2080/cm eine kräftige Diazo- und bei 3333/cm eine OH-Bande zeigt. Man findet ferner bei 1678/cm eine Lactam- und bei 1720/cm eine Aroyl-CO-Bande. In aprotischen Lösungsmitteln (Äther, Benzol) spaltete **2** nur langsam Stickstoff ab; in protischen Lösungsmitteln (Methanol, Äthanol) entwich rasch Stickstoff und man erhielt ein fast farbloses Ringerweiterungsprodukt. Letzteres gab mit methanol. FeCl₃-Lösung die intensive blaugrüne Farbreaktion cyclischer α -Diketon-Enole⁷⁾, so daß in Analogie zum „Homo-Alloxan“⁸⁾ die Enolformel **3a** nahelag. Das Produkt liegt jedoch im festen Zustand als Tricarbonylverbindung **3b** vor (IR (KBr): Carbonylbande mit Spitzen bei 1680 und 1695/cm, keine OH-Bande). Auch das in Deuteriochloroform gemessene NMR-Spektrum bestätigt Formel **3b** (CH₂-Signal bei δ 3.38 ppm, Signale der aromatischen Protonen bei δ 6.4 bis 8.1 ppm; Intensitätsverhältnis 2:9). In Dimethylsulfoxid war das Produkt zu wenig löslich.

Die längstwellige Bande des Elektronenspektrums liegt in neutralem Äthanol bei 347 m μ (ϵ 3318); sie wird durch kleine Mengen Natriumäthylat bathochrom nach 374 m μ (ϵ 3720) verschoben und nach Neutralisieren wieder an der ursprünglichen Stelle gefunden. Die äthanolische Lösung enthält also die Enolform **3a**, die mit Natriumäthylat reversibel das Enolat bildet.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen erfolgten nach *Walisch*⁹⁾. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät aufgenommen.

3-Hydroxy-2,4-dioxo-3-diazomethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (2): Zur Suspension von 1.25 g (5 mMol) *1-Phenyl-chininsatin (1)*¹⁰⁾ in 30 ccm Äther gab man unter Eiskühlung und Rühren einen kleinen Überschuß dest. ätherischer *Diazomethan*-Lösung, wobei sich der rote Ausgangsstoff in ein hellgelbes Produkt umwandelte. Dieses wurde nach 30 Min. abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 1.2 g (80%), Zers.-P. ca. 146°.

C₁₆H₁₁N₃O₃ (293.3) Ber. C 65.6 H 3.78 N 14.2 Gef. C 65.4 H 3.90 N 13.1

Der etwas zu niedrige N-Wert zeigt beginnende Zersetzung an.

4-Hydroxy-2,5-dioxo-1-phenyl-2,5-dihydro-1H-1-benzazepin (3): Beim Eintragen von 1.3 g **2** in ca. 5 ccm *Methanol* oder *Äthanol* entwickelte sich auch bei Raumtemp. rasch *Stickstoff*. Nach ca. 15 Min. versetzte man die Lösung mit Wasser; der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und aus wenig *Methanol* umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 156°. Mit methanol. FeCl₃-Lösung intensive blaugrüne Farbreaktion.

C₁₆H₁₁NO₃ (265.3) Ber. C 72.4 H 4.16 N 5.3 Gef. C 72.1 H 4.23 N 5.1

⁷⁾ *W. Dieckmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3208 (1902); *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **414**, 296 (1918), und zwar S. 311; *B. Eistert* und *P. Donath*, Chem. Ber. **102**, 1725 (1969).

⁸⁾ *B. Eistert* und *P. Donath*, Chem. Ber. **102**, 1725 (1969), und zwar S. 1726/27. Siehe ferner *H. W. Moore*, *H. R. Shelden* und *W. Weyler jr.*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 1243/44, wo für die phenylfreie Stammsubstanz von **3** die Enolformel begründet wurde.

⁹⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹⁰⁾ *Th. Kappe*, *E. Lender* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **99**, 990 und 2157 (1968).