

Bernd Eistert und Horst Juraszyk¹⁾

Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen, III²⁾

Notiz über den Nachweis des aus Chloral und Diazomethan entstehenden α -Hydroxy-diazoalkans durch Umsetzen mit Acetylendicarbonsäureester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 4. Februar 1970)

Setzt man einer absol. ätherischen Diazomethan-Lösung bei $<0^\circ$ die äquimolekulare Menge wasserfreies Chloral (**1**) zu, so beobachtet man zunächst keine N_2 -Entwicklung; diese tritt erst beim Erwärmen ein und es entsteht (neben kleinen Mengen 1.1.1-Trichlor-aceton) das Epoxid **4**³⁾. Läßt man umgekehrt Diazomethan-Lösung zu überschüssigem Chloral tropfen, so erfolgt sofort N_2 -Entwicklung und man erhält als Hauptprodukt das Glycid **3**^{4,5)}.

Zur Erklärung nimmt man an⁶⁾, daß sich aus **1** und Diazomethan zunächst über das zwitterionische Addukt **2** unter Prototropie das α -Hydroxy-diazoalkan **5** bildet oder daß **5** unmittelbar durch „aldol-artige“ Addition von Diazomethan an **1** entsteht. Von **5** war eine gewisse Stabilität, besonders bei tiefen Temperaturen, zu erwarten, bevor Ringschluß unter N_2 -Abspaltung zu **4** eintritt; andererseits ist plausibel, daß **5** mit weiterem Chloral das 1.3-Bis-trichlormethyl-glycid **3** bilden kann.

Man hat in einigen Fällen kristalline aldol-artige Additionsprodukte aus cyclischen vicinalen Di- und Tricarbonylverbindungen und Diazoessigester⁷⁾, Benzoyldiazomethanen⁸⁾ und kürzlich sogar aus Diazomethan⁹⁾ isolieren können; im Falle des Chlorals gelang die Isolierung von reinem **5** bisher nicht.

Wir fanden nun, daß man **5** (aus äquimol. Mengen von **1** und Diazomethan) durch Acetylendicarbonsäure-dimethylester abfangen kann, wobei sich unter 1.3-dipolarer Cycloaddition und Umlagerung des zunächst entstehenden Δ^1 -Pyrazols in bekannter Weise¹⁰⁾ ein Pyrazol **6** bildet.

¹⁾ Aus der Dissertat. H. Juraszyk, Univ. Saarbrücken 1970.

²⁾ II. Mitteil.: B. Eistert, W. Schade und N. Mecke, Liebigs Ann. Chem. **717**, 80 (1968).

³⁾ F. Arndt und B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1118 (1928).

⁴⁾ R. E. Bowman, A. Campbell und W. R. N. Williamson, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3846.

⁵⁾ F. Schlotterbeck, der als erster Umsetzungen von **1** mit Diazomethan beschrieb, sprach die Reaktionsprodukte als 1.1.1-Trichlor-aceton bzw. 1.1.1.5.5.5-Hexachlor-4-hydroxy-2-oxo-pentan an; s. Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 479 (1907), und ebenda **42**, 2559 (1909).

⁶⁾ Übersicht s. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 712 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968; Formel **5** wurde neben anderen Formeln auch von R. E. Bowman und Mitarbb.⁴⁾ vorgeschlagen, aber nicht bewiesen.

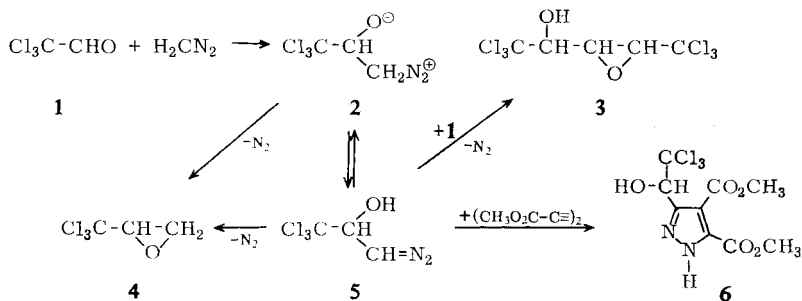
⁷⁾ H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924); B. Eistert und E.-A. Hackmann, ebenda **657**, 120 (1962); B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 1234 (1963); B. Eistert und G. Borggreffe, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968).

⁸⁾ B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **102**, 1725 (1968).

⁹⁾ B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

¹⁰⁾ E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 842 (1889) (mit Diazoessigester); O. Diels und H. König, ebenda **71**, 1179 (1938) (mit Azibenzil); M. Franck-Neumann, Angew. Chem. **79**, 98 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 79 (1967) (mit Dimethyldiazomethan).

Die Konstitution **6** steht mit dem NMR-Spektrum in Einklang. Es zeigt außer den Signalen der beiden Methylestergruppen ($\delta = 3.87$ und 3.82 ppm) in Dimethylsulfoxid ein Methin-Protonsignal bei $\delta = 5.92$ ppm, ein OH-Signal bei 7.8 ppm und ein NH-Signal bei 14.1 ppm.



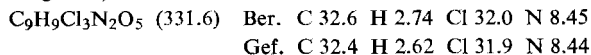
6 ließ sich erwartungsgemäß mit Acetanhydrid in sein *O,N*-Diacetylderivat umwandeln und durch Kochen mit 50proz. Salpetersäure zur Dicarbonsäure verseifen.

Wir danken Herrn Dozent Dr. *H. Dürr* für die Aufnahme und Diskussion des NMR-Spektrums und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachmittel.

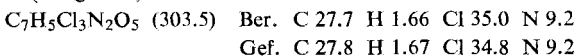
Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden nach Verfahren von *Walisch*¹¹⁾ ausgeführt, die NMR-Spektren mittels eines Varian-A-60-Gerätes (Tetramethylsilan als Standard) aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3-[2,2,2-Trichlor-1-hydroxy-äthyl]-4,5-bis-methoxycarbonyl-pyrazol (6): 30 mMol (ca. 60 ccm) destillierte äther. *Diazomethan*-Lösung wurden im Aceton/CO₂-Bad auf ca. -78° gekühlt und tropfenweise mit 1 Äquiv. (4.4 g) wasserfreiem *Chloral*, verdünnt mit 20 ccm absol. Äther, versetzt. Nach 6 Stdn. im Kältebad ließ man 4.25 g (0.03 Mol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 20 ccm absol. Äther zutropfen, wobei sofort Kristallabscheidung begann. Nach 2 Tagen wurden die farblosen Kristalle abgesaugt: 3.7 g (37%), Schmp. $168-171^\circ$ (aus Essigsäure).



3-[2,2,2-Trichlor-1-hydroxy-äthyl]-pyrazol-dicarbonsäure-(4,5): 0.50 g (1.5 mMol) **6** wurden mit 10 ccm 50proz. *Salpetersäure* 30 Min. am schwachen Sieden gehalten. Beim Abkühlen fielen derbe, farblose, in verd. Natriumcarbonat-Lösung lösliche Kristalle aus: 0.25 g (55%), Zers.-P. $198-202^\circ$ (Essigsäure).



3-[2,2,2-Trichlor-1-acetoxy-äthyl]-1-acetyl-4,5-bis-methoxycarbonyl-pyrazol (O,N-Diacetyl-derivat von 6): 0.50 g (1.5 mMol) **6** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* nach Zugabe eines Tropfens konz. *Schwefelsäure* 30 Min. im Wasserbad erhitzt, wobei sich das Gemisch rötlich färbte. Durch Zugabe von Wasser erhielt man ein Öl, das in der Kälte erstarrte und nach gründlichem Waschen und Trocknen aus Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. 0.43 g (68%), Schmp. 101° .



¹¹⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.