

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).

