

Bernd Eistert, Klaus Pflieger<sup>1)</sup> und Peter Donath

Reaktionen von Diazoalkanen mit  $\alpha$ -Diketonen und Chinonen, XX<sup>2)</sup>

## Zur Konstitution der von *H. v. Pechmann* aus Diazomethan und Benzochinon-(1.4) erhaltenen Produkte und einiger Derivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-66 Saarbrücken  
(Eingegangen am 9. Juni 1972)

*p*-Benzochinon liefert mit ätherischer Diazomethanlösung, wie zuerst *v. Pechmann* fand, sofort ein beim Abfiltrieren meistens verpuffendes Addukt **2** (oder **4**), das sich im Reaktionsgemisch langsam, mit Alkali rascher in ein schwerlösliches Produkt umwandelte, welches er für ein Isomeres hielt. Es wird nun gezeigt, daß es ein Dehydrierungsprodukt (**5**) des Addukts **2** ist. Zugabe von Dehydrierungsmittel erhöht die Ausbeute an **5** erheblich. **5** entsteht auch über zersetzliche Addukte hinweg aus Mono-, am besten aus 2.5-Dihalogen-benzochinonen **7** mit Diazomethan, was die  $S_2$ -Symmetrie für **5** beweist. Diazoäthan reagiert analog; Diazoessigester liefert den Diester **14**, der durch Hydrolyse und Decarboxylierung ebenfalls **5** ergibt.

### Reactions of Quinones and $\alpha$ -Dicarbonyl Compounds with Diazoalkanes, XX<sup>2)</sup>

#### On the Structure of the Products Obtained by *H. v. Pechmann* from the Reaction of Diazoalkanes with *p*-Benzoquinone and of some Derivatives

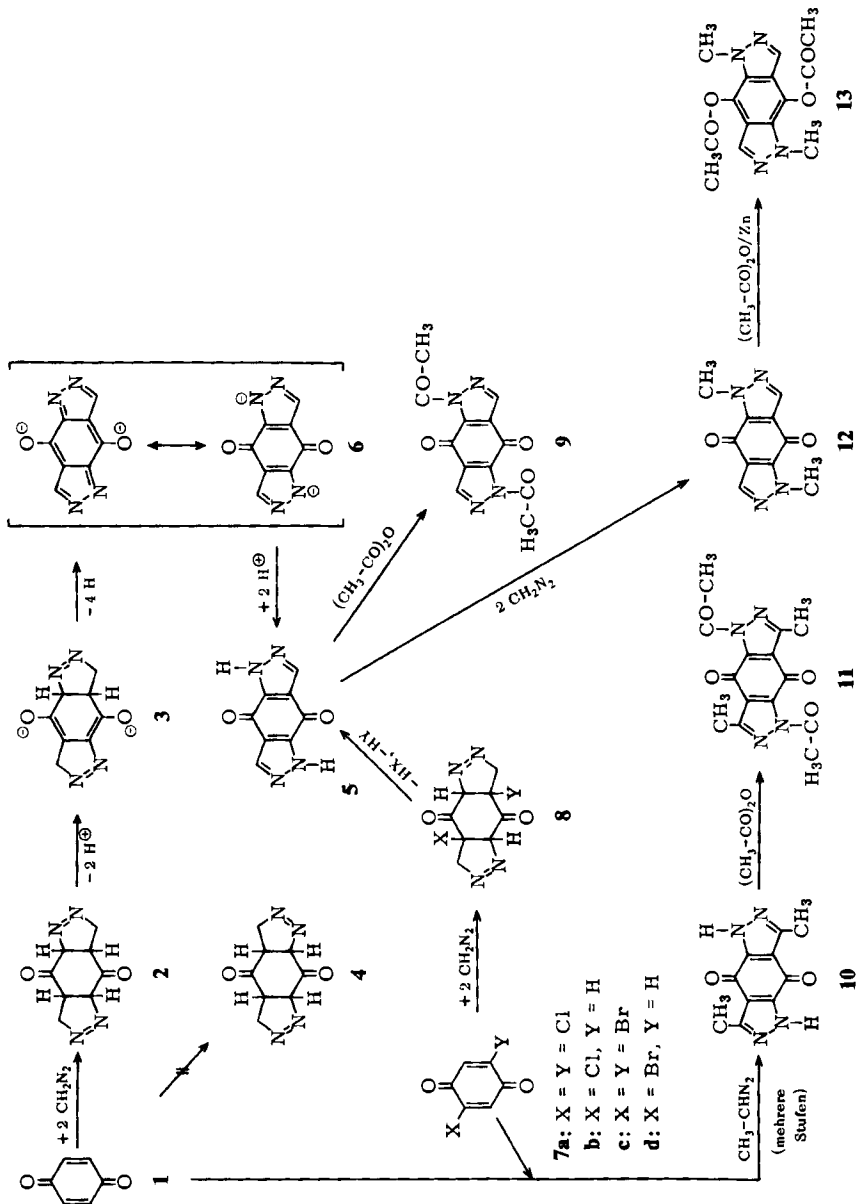
*p*-Benzoquinone reacts with diazomethane to form the instable adduct **2** (or **4**) first obtained by *v. Pechmann*. Upon standing in the reaction mixture **2** is slowly converted *via* a redox process into a very stable product, which is shown to be the dehydrogenation product **5** of **2**. The conversion is catalyzed by alkali, and the addition of a dehydrogenating agent greatly improves the yield. **5** is also formed by the reaction of mono- or better 2.5-dihaloquinones **7** with diazomethane, a route which establishes the  $S_2$  symmetry of **5**. Diazoethane shows analogous behavior towards **1** and **7**. Diazoacetic ester gives the diester **14**, which by hydrolysis and decarboxylation also affords **5**.

Bei seinen Versuchen über die Addition von Diazomethan an aktivierte C=C-Gruppen fand *v. Pechmann*<sup>3)</sup>, daß beim Eingießen einer ätherischen Lösung von Benzochinon (**1**) in eine ätherische Diazomethanlösung sofort ein zunächst farblos Niederschlag entstand, der sich bei baldigem Abfiltrieren explosionsartig zersetzte; beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches verfärbte sich der Niederschlag mehr oder weniger rasch zu gelb, rot und schließlich braun. Ließ er das Reaktionsgemisch nach Zugabe von Äthanol über Nacht stehen, so konnte er den (meistens braun geworde-

<sup>1)</sup> K. Pflieger, Diplomarbeit und Teile der Dissertation, Univ. Saarbrücken 1963 und 1965.

<sup>2)</sup> XIX. Mittel.: B. Eistert, J. Mussler, H. K. Witzmann und O. Ganster, Chem. Ber. 105, 234 (1972).

<sup>3)</sup> H. von Pechmann und E. Seel, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 2292 (1899).



nen) Niederschlag gefahrlos abfiltrieren. Bequemer erhielt er ein stabiles, meistens helleres Produkt, wenn er zum Reaktionsgemisch nach ca. 1 Stde. Natronlauge gab und die gelbe wäßrige Schicht oder ausgefallenes gelbes Natriumsalz ansäuerte. Die Ausbeuten waren stets gering.

Der Autor<sup>3)</sup> nahm an, daß das zuerst entstandene explosive farblose Produkt „wohl eine Diazoverbindung“ sei; 50 Jahre später wurde dafür eine Diazoniumbetain-

Struktur formuliert und diskutiert<sup>4)</sup>. Das stabile Endprodukt hielt *v. Pechmann*<sup>3)</sup> für das erwartete Hexahydrobenzodipyrazolchinon **2** oder **4**, wobei er die „klapp-symmetrische“ Formel **4** (Symmetrie  $C_{2v}$ ) für wahrscheinlicher ansah<sup>5)</sup>.

Die Formeln **2** und **4** stehen jedoch nicht in Einklang mit den Eigenschaften des in allen organischen Solventien praktisch unlöslichen, erst bei  $>280^\circ$  verkohlenden Produkts. Vor allem erklären sie nicht die vom Autor<sup>3)</sup> entdeckte Bildung kräftig gelber, kristalliner Alkalisalze und die Beständigkeit gegen siedende konz. Salpetersäure (!).

Diese Eigenschaften sprechen vielmehr für ein um 4 H-Atome ärmeres Dihydrobenzodipyrazolchinon **5** (oder sein Klapp-Isomeres). Auch die von *v. Pechmann*<sup>3)</sup> mitgeteilten Analysen stimmen besser auf **5**.

Für das zuerst entstandene farblose instabile Produkt schließen wir uns der Formel **2** eines Bis-Addukts an. Beim Stehenlassen, besonders bei Zusatz von Äthanol oder Aceton, erfolgt Redox-Disproportionierung von **2**, wobei einerseits das Dehydrierungsprodukt **5** und andererseits nicht näher untersuchte Reduktionsprodukte entstehen (Hydrochinone wurden im Reaktionsgemisch dünn-schicht-chromatographisch nachgewiesen). Etwas wirksamer ist der Zusatz von Natronlauge, wobei wohl zunächst das Anion **3** entsteht, das durch Dehydrierung das mesomere (energiearme) Anion **6** liefert; letzteres gibt beim Ansäuern **5**. Die Ausbeuten überstiegen aber nicht 30%. Welches *Hydrierungs*produkt dabei als Gegenspieler auftritt, haben wir nicht untersucht. An der Luft könnte Sauerstoff zu Wasser hydriert werden. Die Richtigkeit solcher Vorstellungen ergab sich daraus, daß bei Zugabe von *Dibenzoylperoxid* zum Reaktionsgemisch die Ausbeute an **5** auf mehr als 80% stieg und zugleich Benzoesäure chromatographisch nachweisbar war<sup>6)</sup>.

Die Reaktionsfolge **2**  $\rightarrow$  **5** erinnert an das Verhalten der Additionsprodukte von Butadienen an Benzochinon<sup>7)</sup>. Die dabei zunächst entstehenden Addukte sind zwar stabiler als **2**, lassen sich aber in alkalischem Medium mit Luft ebenfalls dehydrieren. Mit der Dehydrierung von **2** zum Anthrachinonanalogen **5** ist offenbar ein sehr viel größerer Gewinn an Konjugationsenergie verbunden.

Zur weiteren Stütze haben wir *2,5-Dichlor-benzochinon* (**7a**) mit ätherischer Diazo-methanlösung umgesetzt. In Analogie zum Verhalten von Chlorvinylketonen<sup>8)</sup> sollten

<sup>4)</sup> *Th. L. Jacobs*, in *R. C. Elderfield*, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, S. 81, J. Wiley & Sons, Inc., Chapman & Hall, New York und London 1957; s. a. *B. Eistert*, *Angew. Chem.* **54**, 127 (1941).

<sup>5)</sup> Ein klapp-symmetrisches Kondensationsprodukt von Benzil mit 2 Mol Resorcin wurde von *A. Bunn*, *M. E. A. Cudby* und *J. C. McGowan*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 599 (1968), beschrieben.

<sup>6)</sup> Inzwischen berichteten *G. Manecke* und *W. Kühne*, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 2443, über ein 1:1-Addukt aus Diazomethan und Benzochinon-(1.4) und seine Dehydrierung mit Luft oder  $FeCl_3$  zum Indazolchinon. Siehe auch Umsetzungen von Naphthochinon-(1.4) mit Diazoalkanen, *L. F. Fieser* und *M. A. Peters*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 4080 und 4091 (1931).

<sup>7)</sup> *O. Diels* und *K. Alder*, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 98 (1928), und **501**, 247 (1933).

<sup>8)</sup> *A. N. Nesmejanov* und *N. K. Kochetkov*, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **77**, 65 (1951), *C. A.* **46**, 497<sup>h</sup> (1952); *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk* **1951**, 686, *C. A.* **46**, 7565<sup>i</sup> (1952). Siehe auch die Umsetzungen von  $\alpha$ -Chlor-crotonensäureester mit Diazomethan zu Pyrazolen, *K. von Auwers* und *F. König*, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 27 (1932).

sich die beiden Diazomethan-Molekeln mit ihrer nucleophilen  $\text{CH}_2$ -Gruppe an die chlorfreien C-Atome des Chinonringes anlagern, worauf aus dem Additionsprodukt **8** durch HCl-Abspaltung das *v. Pechmann*-Produkt **5** gebildet wird.

Tatsächlich entstand beim Eintragen von **7a** in ätherische Diazomethanlösung sofort ein farbloses, kristallines Produkt, das sich beim Abfiltrieren unter Bildung von Chlorwasserstoff und teerigen Massen heftig zersetzte. Beim Eintragen des noch ätherfeuchten farblosen Produkts in kaltes Aceton bildete sich dagegen mit ca. 70% Ausbeute ein gelbliches, chlorfreies Produkt von hohem Zers.-P., in jeder Hinsicht identisch mit authentischem **5**.

Damit war zugleich für **2** und **5** die „kreuz-symmetrische“ Struktur (Symmetrie  $S_2$ ) erwiesen.

Der hohe Zers.-P. und die überaus schwere Löslichkeit hatten daran denken lassen, daß es sich beim *v. Pechmann*-Produkt um Polymere oder Polykondensate handele. Das Massenspektrogramm zeigte aber den für **5** erwarteten Peak bei 188.2. Die Schwerlöslichkeit läßt sich durch besonders starke  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücken erklären (vgl. etwa Indigo!). Das IR-Spektrum von **5** zeigt infolge der hohen Symmetrie je einmal aufgespaltene CO-Banden (bei 1680 und 1665/cm) und NH-Banden (bei 3240 und 3140/cm).

Auch aus 2.5-Dibrom-benzochinon (**7c**) sowie aus Monochlor- und Monobrom-benzochinon (**7b** bzw. **7d**) erhielten wir durch Umsetzen mit Diazomethan und in Analogie zu **7a** das *v. Pechmann*-Produkt **5**.

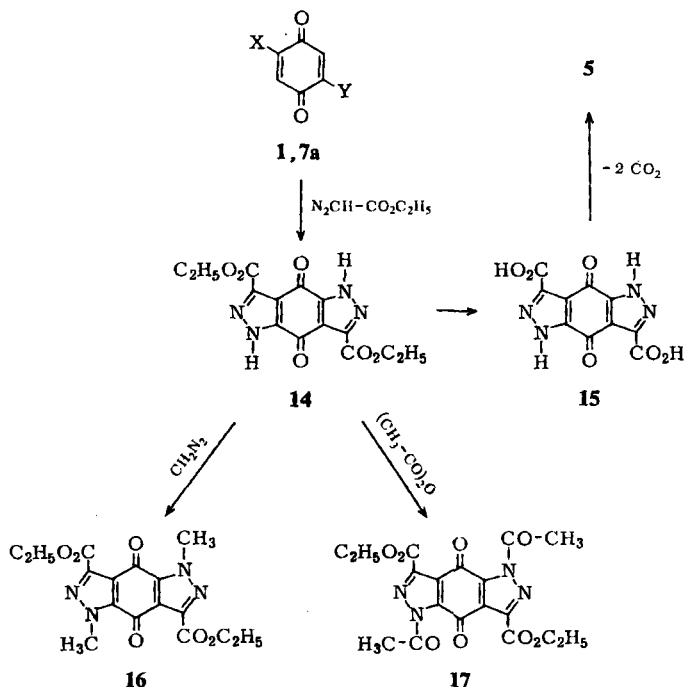
Mit Acetanhydrid bildete **5** das bereits bekannte<sup>3)</sup>, aber fälschlich als Derivat von **2** oder **4** angesehene *N,N'*-Diacetyl-Derivat **9**. Mit ätherischer Diazomethanlösung entstand aus reinem **5** das *N,N'*-Dimethyl-Derivat **12**, dessen IR-Spektrum nur eine CO-Bande (bei 1665/cm), aber keine NH-Bande zeigt. Das gleiche **12** erhielten wir durch Umsetzen methanolischer Lösungen von **1** oder **7** mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung.

Reduzierende Acetylierung von **12** mit Acetanhydrid/Zinkstaub lieferte das *O,O'*-Diacetyl-Derivat **13** des entsprechenden Hydrochinons.

Bei der Einwirkung ätherischer Diazoäthan-Lösung auf die methanolische Lösung von **1** entstand mit ca. 35% Ausbeute ein Homologes **10** des *v. Pechmann*-Produkts. **10** ließ sich über sein gelbes Natriumsalz reinigen und war auch gegen Salpetersäure stabil. Bei Verwendung von Monochlor-benzochinon (**7b**) betrug die Ausbeute ca. 50%, aus 2.5-Dichlor-benzochinon (**7a**) ca. 80%. Mit Acetanhydrid entstand das Diacetyl-Derivat **11**.

Wir haben schließlich auch Diazoessigester mit Benzochinon (**1**) und mit 2.5-Dichlor-benzochinon (**7a**) umgesetzt.

Aus einem Gemisch ätherischer Lösungen von **1** und Diazoessigester fiel über Nacht ein Gemisch aus einem gelblichen Pulver und schwarzen, grünschimmernden Nadeln aus, das sich ohne Gefahr abfiltrieren ließ. Das gelbe Pulver zeigte die Summenformel des (dehydrierten) Dicarbonsäureesters **14**, während die schwarzgrünen Nadeln sich als Benzochinhydrone erwiesen. Hier war also die oben diskutierte Redox-



Disproportionierung evident. Durch Zusatz weiteren Diazoessigesters, vor allem aber von Dibenzoylperoxid, wurde auch hier die Chinhydron-Bildung stark zurückgedrängt und die Ausbeute an **14** auf 30–40% erhöht.

Durch Umsetzen von **7a** mit überschüssigem Diazoessigesters in einem Äther/Methanol-Gemisch entstand ebenfalls der Ester **14** in wechselnden Ausbeuten (bis ca. 70%).

Der Ester **14** bildete in methanolischer Lösung ein schwerlösliches, resedagrünes Kupferchelat. Durch ätherische Diazomethanlösung wurde **14** zum *N,N'*-Dimethyl-Derivat **16** methyliert, durch Erwärmen mit Acetanhydrid zu **17** diacetyliert.

Kochen des Esters **14** mit Salpetersäure ergab in fast quantitativer Ausbeute die freie Dicarbonsäure **15**, und diese ließ sich durch Erhitzen mit Kupferpulver in Chinolin oder 1-Methyl-naphthalin decarboxylieren, wobei wieder ein mit dem *v. Pechmann*-Produkt identisches **5** entstand.

Die Umsetzung des mit **7a** isomeren 2,6-Dichlor-benzochinons mit Diazomethan, -äthan und -essigsäureester lieferte andersartige, kompliziertere Produkte; darüber soll gesondert berichtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen und Herrn Dipl.-Chem. *Wolfgang Lazik* für ergänzende Versuche.

## Beschreibung der Versuche

Diazomethan- und -äthanlösungen wurden nach der Standard-Vorschrift<sup>9)</sup> aus den entsprechenden, aus Methanol umkristallisierten Nitrosoalkylharnstoffen bereitet, die Elementaranalysen nach *Walisch*<sup>10)</sup> ausgeführt, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4- und die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

### A. Synthesen und Derivate des *v. Pechmann*-Produkts

#### 1.5-Dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (5)

a) *Aus Benzochinon (1) in Anlehnung an die Arbeitsweise von H. v. Pechmann unter Zusatz von Natronlauge*<sup>3)</sup>: Zur Lösung von 3.0 g **1** in 100 ccm Äther gab man unter Eiskühlung und Rühren eine aus 10 g umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff bereitete äther. Diazomethanolösung, fügte ohne Rücksicht auf den entstandenen, zunächst farblosen (und im trockenen Zustand explosiven) Niederschlag (**2**) 30 ccm Äthanol oder Aceton hinzu und rührte weitere 2 Stdn. bei 0°. Dann trug man das Gemisch in verd. Natronlauge ein, trennte die Ätherschicht ab und säuerte die wäßrige Schicht mit verd. Schwefelsäure an. Das ausfallende gelbliche, in den üblichen Solventien unlösliche Produkt wurde durch Lösen in konz. Salpetersäure und nachfolgendes Einrühren in Wasser gereinigt und dann getrocknet. Gab man zur Lösung von **5** in verd. Natronlauge überschüssige 30proz. Natronlauge, so fiel das kräftig gelbe, schwerlösliche Natriumsalz aus (Anion **6**), aus dem man durch Abfiltrieren, Abpressen auf Ton, Lösen in Wasser und Ansäuern mit verd. Salpetersäure wieder **5** erhielt. Ausb. ca. 1.5 g (30%). Das so gewonnene gelbliche Produkt färbte sich oberhalb 250° braun und zersetzte sich bei ca. 285°.

Abweichungen von der beschriebenen Arbeitsweise gaben meistens dunkelbraune Produkte, deren Reinigung kaum gelang.

b) *Aus 1 und Diazomethan unter Zusatz von Dibenzoylperoxid*: Zur Lösung von 1.0 g (0.01 Mol) **1** in einem Gemisch aus 20 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren und Eiskühlung 2.4 g (0.01 Mol) Dibenzoylperoxid und 100 ccm äther. Diazomethanolösung (ca. 0.06 Mol) zufließen, wobei sich etwas N<sub>2</sub> entwickelte. Man rührte ohne Kühlen weitere 3 Stdn., filtrierte den gelblichen Niederschlag ab und reinigte ihn durch Lösen in konz. Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser, worauf man ihn trocknete. Ausb. bis 85%.

c) *Aus 2.5-Dichlor- oder 2.5-Dibrom-benzochinon (7a bzw. 7c)*: 3.75 g (0.02 Mol) **7a** bzw. die äquivalente Menge **7c** wurden im Gemisch aus 30 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Äther gelöst und unter Rühren bei ca. 0° mit 200 ccm äther. Diazomethanolösung versetzt. Ohne das sofort ausfallende farblose kristalline **8a** bzw. **8c** zu isolieren (Explosionsgefahr!) fügte man 100 ccm Aceton hinzu. Aus der entstandenen Lösung fiel nach dem Stehenlassen über Nacht gelbliches **5** aus. Ausb. bis zu 85%.

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 51.0 H 2.14 N 29.8

Gef. C 50.8 H 2.24 N 29.8 Mol.-Gew. 188 (massenspektrometr.)

d) *Aus Monochlor- bzw. Monobrom-benzochinon (7b bzw. 7d)*: Die Arbeitsweise entsprach der unter c) beschriebenen. Ausb. ca. 60%. Die nach a) bis d) erhaltenen Produkte stimmten im IR-Spektrum und allen übrigen Eigenschaften überein.

<sup>9)</sup> F. Arndt, *Organic Syntheses*, Vol. II, 461 (1943).

<sup>10)</sup> W. Walisch, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

*1.5-Dimethyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (12)*: Zur Lösung von 3.0 g **1** in 30 ccm Methanol gab man unter gutem Rühren ohne Kühlung eine aus 10 g Nitroso-methylharnstoff bereitete Diazomethanolösung. Dabei schied sich unter  $N_2$ -Entwicklung ein farbloses, allmählich sich rosa verfärbendes Produkt aus, das man nach 3 Stdn. gefahrlos abfiltrieren konnte. Umkristallisieren aus Aceton/Tierkohle gab farblose Kristallschuppen vom Zers.-P.  $255^\circ$  (ab  $230^\circ$  Braunfärbung), Ausb. 50–70%.

Das gleiche Produkt entstand, wenn man zu methanol. Lösungen von Mono- oder 2.5-Dihalogen-benzochinonen **7** oder methanol. Suspensionen von **5** überschüssige äther. Diazo-methanolösung gab. Ausb. 65–75%.

IR (KBr): 2933, 3086 (CH); 1667/cm (CO), keine NH-Bande.

$C_{10}H_8N_4O_2$  (216.2) Ber. C 55.6 H 3.73 N 25.9 Gef. C 55.5 H 3.74 N 25.9

*1.5-Diacetyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (9)*: 1.0 g **5** wurden mit 10 ccm Acetanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. Beim Abkühlen der tiefbraunen Lösung schieden sich sandfarbene Kriställchen aus, die abfiltriert, mit konz. Essigsäure und dann mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 0.65 g (48%), Zers.-P.  $>325^\circ$ .

$C_{12}H_8N_4O_4$  (272.1) Ber. C 53.0 H 2.96 N 20.6 Gef. C 52.9 H 3.02 N 20.3

*Reduzierende Acetylierung von 12 zu 4.8-Diacetoxy-1.5-dimethyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol (13)*: 1.0 g **12** wurden in 10 ccm Acetanhydrid mit überschüssigem Zinkstaub ca. 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen, Filtrieren und Einengen des Filtrats i. Vak. erhielt man 0.9 g (67%) farblose Kristalle vom Zers.-P.  $210^\circ$  (aus Aceton).

$C_{14}H_{14}N_4O_4$  (302.3) Ber. C 55.6 H 4.67 N 18.8 Gef. C 55.5 H 4.65 N 18.2

### B. Synthesen und Umsetzungen des homologen v. *Pechmann*-Produkts

#### 3.7-Dimethyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (10)

a) Zur Lösung von 5.5 g **1** in 100 ccm Äther gab man unter Rühren und Eiskühlung die aus 15 g Nitrosoäthylharnstoff bereitete äther. Diazoäthanlösung, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag (analog **2**) ausschied. Sobald man beginnende Braunfärbung bemerkte, gab man 50 ccm Äthanol hinzu. Tags darauf konnte man den gelblichen Niederschlag gefahrlos abfiltrieren und trocknen. Rohausb. ca. 4 g (ca. 36%). Das Produkt ließ sich, wie **5**, über sein gelbes Natriumsalz reinigen. Für die Analyse wurde eine Probe aus viel Methanol umkristallisiert. Zers.-P. ca.  $360^\circ$  (ohne Schmelzen), ab  $330^\circ$  Braunfärbung.

IR (KBr): 1684 (kräftige CO-Bande); intensive breite NH-Absorption mit Spitze bei ca. 3125/cm.

$C_{10}H_8N_4O_2$  (216.2) Ber. C 55.6 H 3.73 N 25.9 Gef. C 54.9 H 3.84 N 24.9

b) Zur Lösung bzw. Suspension von 5.0 g 2.5-Dichlor-benzochinon (**7a**) in einem Gemisch aus 50 ccm Äther und 20 ccm Tetrahydrofuran gab man unter Rühren und Eiskühlung überschüssige äther. Diazoäthanlösung, wobei unter mäßiger Gasentwicklung alles in Lösung ging. Nach ca. 10 Min. trübte sich die orangefarbene Lösung und schied einen fahlgelben Niederschlag aus, der nach ca. 3 Stdn. gefahrlos abfiltriert werden konnte. Ausb. 4.2 g (79%). Eigenschaften und IR-Spektrum waren identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

c) Das gleiche **10** wurde mit 55–65% Ausb. bei analoger Umsetzung von Monochlor-, Monobrom- oder 2.5-Dibrom-benzochinon (**7b**, **7d** bzw. **7c**) mit äther. Diazoäthanlösung erhalten.

3.7-Dimethyl-1.5-diacetyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (11): 1.0 g 10 wurde in 10 ccm Acetanhydrid nach Zugabe von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Min. zum schwachen Sieden erhitzt. Der Ausgangsstoff löste sich, neue farblose Kriställchen erschienen. Sie wurden nach dem Abkühlen abfiltriert, weitere kamen aus dem Filtrat auf Verdünnen mit Wasser. Gesamtausb. 1.3 g (93%). Zur Analyse wurde eine Probe aus viel Methanol umkristallisiert. Zers.-P. 273° (ab 260° Braunfärbung).

$C_{14}H_{14}N_4O_4$  (302.3) Ber. C 56.0 H 4.04 N 18.6 Gef. C 56.3 H 4.10 N 18.3

### C. Synthesen und Umwandlungen von 3.7-Bis-äthoxycarbonyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (14)

a) *Umsetzung von 1 mit Diazoessigester ohne dehydrierende Zusätze:* Zur Lösung von 16.5 g 1 in 200 ccm Äther gab man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 40 ccm Diazoessigsäure-äthylester in 100 ccm Äther und rührte über Nacht. Es schieden sich 17 g eines Gemisches aus schwarzgrünen Nadelchen (Benzochinhydron, Schmp. 169°) und einem hellgelben Pulver ab. Beim Schütteln mit Wasser ging das Chinhydron in Lösung. Das gelbliche Produkt wurde abfiltriert und aus konz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. wechselhaft 10–20%, Zers.-P. 281°.

b) *Unter Zusatz von Dibenzoylperoxid:* Zur Lösung bzw. Suspension von 5.4 g 1 in 25 ccm Tetrahydrofuran gab man 5.0 g Dibenzoylperoxid und ließ unter Rühren und Eiskühlung 6.0 g Diazoessigsäure-äthylester zutropfen, wobei alles in Lösung ging. Tags darauf filtrierte man den ausgefallenen gelblichen Kristallbrei ab; aus konz. Essigsäure Ausb. 30–40%, Zers.-P. 280–282°.

c) *Umsetzung von 2.5-Dichlor-benzochinon (7a) mit Diazoessigester:* 5.4 g 7a wurden mit 30 ccm Tetrahydrofuran und 45 ccm Methanol zu schwachem Sieden (unter Rückfluß) erwärmt, während man allmählich 20 g Diazoessigsäure-äthylester zutropfen ließ. Der Bodenkörper ging nach einigen Std. in Lösung, während sich ein gelbliches Produkt ausschied. Man gab weitere 10 g Diazoessigester hinzu und ließ über Nacht stehen, worauf man den Niederschlag abfiltrierte und aus konz. Essigsäure umkristallisierte. Ausb. ca. 60%; Zers.-P. 285°.

$C_{14}H_{12}N_4O_6$  (332.3) Ber. C 50.6 H 3.62 N 16.9 Gef. C 50.2 H 3.56 N 16.9

Die Analysenwerte und IR-Spektren der nach den Methoden a), b) und c) erhaltenen Produkte waren identisch.

Der Diester 14 war leicht löslich in Aceton und heißem Äthanol, wenig in Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther, Tetrahydrofuran und Wasser. Beim Kochen von 14 mit Kupfer(II)-acetat in Methanol fiel eine hellgrüne Komplexverbindung aus, die sich in Chloroform löste. Das IR-Spektrum zeigte keine NH-Frequenz, aber eine breite CO-Bande bei 1690 und eine Esterbande bei 1740/cm sowie eine scharfe OH-Bande (Wasser) bei 3460/cm. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht; beim Erhitzen verkohlte es; einwandfreie Analysen gelangen nicht.

*Acetylierung von 14 zu 1.5-Diacetyl-3.7-bis-äthoxycarbonyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']-dipyrazol-chinon-(4.8) (17):* 0.5 g 14 wurden einige Min. mit 3 ccm Acetanhydrid erhitzt, bis alles gelöst war. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und aus konz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ, Zers.-P. 253°.

$C_{18}H_{16}N_4O_8$  (416.4) Ber. C 51.9 H 3.87 N 13.4 Gef. C 51.5 H 3.92 N 12.9



*Methylierung von 14 zu 1.5-Dimethyl-3.7-bis-äthoxycarbonyl-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']-dipyrazol-chinon-(4.8) (16)*: Zur methanol. Lösung von 1.0 g **14** gab man bei 0° unter Rühren allmählich überschüssige äther. Diazomethanlösung. Unter N<sub>2</sub>-Entwicklung schied sich ein schwach gelbes Pulver ab, das alsbald abfiltriert und (um Verharzung zu verhindern) im Exsiccator unter Lichtausschluß getrocknet wurde. Ausb. ca. 0.7 g, Schmp. 268–270° (ab 250° Braunfärbung).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (360.3) Ber. C 53.4 H 4.44 N 15.5 Gef. C 52.9 H 4.43 N 15.4

*Saure Verseifung von 14 zu 3.7-Dicarboxy-1.5-dihydro-benzo[1.2-c:4.5-c']dipyrazol-chinon-(4.8) (15)*: 5.0 g **14** wurden unter Rühren in 50 ccm konz. Salpetersäure eingetragen und im Wasserbad allmählich auf 70–80° erwärmt. Dabei ging der Ester unter Entwicklung nitroser Gase in Lösung; nach ca. 15 Min. begann die Dicarbonsäure **15** auszufallen. Man ließ erkalten, verdünnte mit Wasser und isolierte den gelblichen Niederschlag. Ausb. 4.1 g (97%). Aus Äthanol kristallisierte **15** in fast farblosen Kriställchen vom Zers.-P. 275° (ab 255° Braunfärbung).

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (276.2) Ber. C 43.5 H 1.45 N 20.3 Gef. C 43.5 H 1.58 N 19.9

**15** war in heißem Wasser und in verd. Natronlauge löslich. Aus konz. Natronlauge fielen gelbe Flocken des Natriumsalzes aus, die beim Ansäuern wieder **15** lieferten.

*Decarboxylierung von 15 zum v. Pechmann-Produkt 5*: 5.0 g **15** wurden im schwachen N<sub>2</sub>-Strom mit 30 g frisch gereinigtem Chinolin (oder 1-Methyl-naphthalin) und ca. 0.5 g Kupferpulver unter Rühren allmählich auf 160° erhitzt. Dabei entwickelte sich allmählich CO<sub>2</sub> (Nachweis durch Bariumhydroxid-Lösung). Nach Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung (ca. 2 Stdn.) wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch mehrmals mit Äthanol ausgekocht, um das Chinolin und etwa unzersetzte Dicarbonsäure **15** zu entfernen. Der dunkelbraune Rückstand wurde mit konz. Salpetersäure erwärmt, wobei alles (auch das Kupfer) in Lösung ging. Beim Verdünnen mit Wasser fiel aus der schwach rot gewordenen Lösung ein gelbliches oder gelbbraunes Pulver aus, das sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem v. Pechmann-Produkt **5** erwies. Ausb. ca. 60%, Zers.-P. 285°. Auch die durch Acetylieren und Methylieren erhältlichen Produkte waren mit authentischem, aus **5** hergestelltem **9** bzw. **12** identisch.

[205/72]