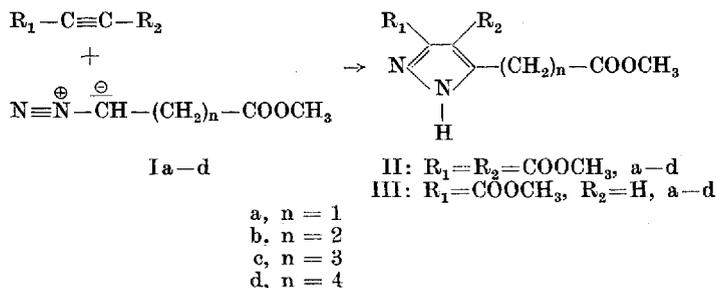


ω -Diazofettsäureester. V¹⁾)**Reaktionen der ω -Diazofettsäureester mit Acetylenen**VON S. HAUPTMANN UND K. HIRSCHBERG²⁾**Inhaltsübersicht**

ω -Diazofettsäureester lagern sich an die Dreifachbindungen von Acetylendicarbonester, Propiolsäureester, Phenylpropiolsäureester und Phenylpropargylaldehyddimethylacetal unter Bildung der entsprechend substituierten Pyrazole an.

Eine typische Reaktion aliphatischer Diazoverbindungen ist die 1,3-dipolare Cycloaddition an Acetylene. Obwohl die höheren Homologen des Diazoessigesters, die ω -Diazofettsäureester (Ia–d), relativ instabil sind, gelingt es doch, sie an reaktionsfähige Dreifachbindungen zu addieren und die entsprechend substituierten Pyrazole II–VI zu isolieren³⁾.



Die Reaktionen von Ia–d mit Acetylendicarbonsäuredimethylester sind stark exotherm und bedürfen sowohl bei der „in situ“- als auch bei der „ex situ“-Verfahrensweise sorgfältiger Kühlung, um den Eigenzerfall der Diazoester möglichst zu unterdrücken. Da die rohen Ester IIa–d außerordentlich zögernd kristallisieren und sich bei der Destillation zersetzen, wurden sie zu den entsprechenden, kristallinen Tricarbonensäuren hydroly-

¹⁾ IV. Mitt.: S. HAUPTMANN u. K. HIRSCHBERG, J. prakt. Chem. **34**, 272 (1966).

²⁾ Aus der Dissertation K. HIRSCHBERG, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1965.

³⁾ Kurzmitteilung S. HAUPTMANN u. K. HIRSCHBERG, Z. Chem. **3**, 466 (1963).

Beschreibung der Versuche

(Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch Boëtius bestimmt und sind korrigiert.)

0,2 Mol der Acetylenverbindung werden in 50 ml Äther gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 0,2 Mol Ia—d in 100 ml Äther versetzt. Acetylendicarbonester und Propiolsäureester reagieren sehr schnell unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, Phenylpropiolsäureester und Phenylpropargylaldehyddimethylacetal dagegen äußerst langsam, die gelbe Farbe verschwindet erst bei zweitägigem Stehen im Kühlschrank.

Nach dem Abdampfen des Äthers wird nicht umgesetztes Ausgangsmaterial bei 140° und 0,1 mm abdestilliert. Der Rückstand wird 1 Stunde mit wenig konz. HCl gekocht, mit NaOH versetzt und durch Ausschütteln mit Äther von neutralen Nebenprodukten befreit. Bei langsamer Zugabe von verd. HCl zur wäßrig-alkalischen Phase fallen die substituierten Pyrazolcarbonsäuren aus und werden durch Umkristallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Durch Umsetzung mit ätherischer Diazomethan-Lösung wurden daraus die Ester II und III dargestellt, sie kristallisieren sehr langsam, oft erst nach mehreren Tagen.

3,4-Dicarbomethoxy-pyrazol-5-yl-essigsäuremethylester (IIa)

Schmp. 57—58° (aus Petroläther/Äthanol 4:1).

$C_{10}H_{12}N_2O_6$ (256,3) ber.: N 10,95; gef.: N 10,66.

Säure: Schmp. 218—221° (Zers.)⁶⁾, Ausbeute 63% d. Th.

β -[3,4-Dicarbomethoxy-pyrazol-5-yl]-propionsäuremethylester (IIb)

Schmp. 56—57° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{14}N_2O_6$ (270,3) ber.: N 10,36; gef.: N 9,98.

Säure: Schmp. 224—226° (Zers.)⁶⁾, Ausbeute 65% d. Th.

γ -[3,4-Dicarbomethoxy-pyrazol-5-yl]-buttersäuremethylester (IIc)

Schmp. 54° (aus Petroläther).

$C_{12}H_{16}N_2O_6$ (284,3) ber.: N 9,85; gef.: N 9,61.

Säure: Schmp. 220—222° (Zers.)⁶⁾, Ausbeute 68% d. Th.

δ -[3,4-Dicarbomethoxy-pyrazol-5-yl]-valeriansäuremethylester (II d)

Schmp. 55—56° (aus Petroläther).

$C_{13}H_{18}N_2O_6$ (298,3) ber.: N 9,39; gef.: N 9,52.

Säure: Schmp. 229—230° (Zers.)⁶⁾, Ausbeute 65% d. Th.

3-Carbomethoxy-pyrazol-5-yl-essigsäure-methylester (IIIa)

Schmp. 30—32° (aus Äther/Petroläther).

Säure: Schmp. 246° (Zers.), Ausbeute 65% d. Th.

$C_6H_6N_2O_4$ (170,1) ber.: C 42,37; H 3,56; N 16,46;

gef.: C 42,01; H 3,42; N 15,98.

β -[3-Carbomethoxy-pyrazol-5-yl]-propionsäuremethylester (III b)

Schmp. 76° (aus Äther/Petroläther).

Säure: Schmp. 247° (Zers.), Ausbeute 70% d. Th.

$C_7H_8N_2O_4$ (184,1) ber.: C 45,70; H 4,38; N 15,22;

gef.: C 45,45; H 4,26; N 15,45.

⁶⁾ S. HAUPTMANN u. K. HIRSCHBERG, J. prakt. Chem. **34**, 262 (1966).

γ -[3-Carbomethoxy-pyrazol-5-yl]-buttersäuremethylester (IIIc)

Schmp. 34—36° (aus Äther/Petroläther).
 Säure: Schmp. 241° (Zers.), Ausbeute 75% d. Th.
 $C_8H_{10}N_2O_4$ (198,2) ber.: N 14,14; gef.: N 14,01.

 δ -[3-Carbomethoxy-pyrazol-5-yl]-valeriansäuremethylester (III d)

Schmp. 59—60° (aus Petroläther).
 Säure: Schmp. 240° (Zers.), Ausbeute 72% d. Th.
 $C_9H_{12}N_2O_4$ (212,2) ber.: N 13,20; gef.: N 12,95.

 β -[3-Phenyl-4-carboxy-pyrazol-5-yl]-propionsäure (IV b)

Schmp. 185° (schwerer löslich in Wasser), Ausbeute 24% d. Th.
 $C_{13}H_{12}N_2O_4$ (260,3) ber.: C 59,99; H 4,66; N 10,77;
 gef.: C 59,48; H 4,71; N 10,74.

 β -[3-Carboxy-4-phenyl-pyrazol-5-yl]-propionsäure (V b)

Schmp. 154° (leichter löslich in Wasser), Ausbeute 18% d. Th.
 $C_{13}H_{12}N_2O_4$ (260,3) ber.: C 59,99; H 4,66; N 10,77;
 gef.: C 60,14; H 4,81; N 10,35.

 γ -[3-Phenyl-4-carboxy-pyrazol-5-yl]-buttersäure (IV c)

Schmp. 195—197° (aus 50proz. Äthanol), Ausbeute 27% d. Th.
 $C_{14}H_{14}N_2O_4$ (274,3) ber.: N 10,22; gef.: N 10,29.

 δ -[3-Phenyl-4-carboxy-pyrazol-5-yl]-valeriansäure (IV d)

Schmp. 176—178° (aus 50proz. Äthanol), Ausbeute 30% d. Th.
 $C_{15}H_{16}N_2O_4$ (288,3) ber.: N 9,72; gef.: N 9,59.

Die Acetale VI b—d wurden nach Abdestillieren des Äthers und des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials durch kurzes Erwärmen mit 10proz. Oxalsäure auf 80° gespalten. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Na_2CO_3 -Lösung ausgewaschen und der Äther abdestilliert. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Kristalle wurden auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umkristallisiert.

 β -[3-Phenyl-4-formyl-pyrazol-5-yl]-propionsäuremethylester (VI b)

Schmp. 130°, Ausbeute 30% d. Th.
 $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (258,3) ber.: C 65,19; H 5,47; N 10,85;
 gef.: C 64,78; H 5,69; N 10,61.
 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 258°.

 γ -[3-Phenyl-4-formyl-pyrazol-5-yl]-buttersäuremethylester (VI c)

Schmp. 120—124°, Ausbeute 20% d. Th.
 $C_{15}H_{16}N_2O_3$ (272,3) ber.: N 10,29; gef.: N 10,19.
 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 220°.

δ -[3-Phenyl-4-formyl-pyrazol-5-yl]-valeriansäuremethylester (VI d)

Schmp. 88°, Ausbeute 30% d. Th.

$C_{16}H_{18}N_2O_3$ (286,3) ber.: N 9,78; gef.: N 9,59.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 214°.

Aus VI b—d werden durch kurzes Erwärmen mit einer gut gerührten wäßrigen Suspension von überschüssigem Ag_2O bei 50°, Ansäuern mit verdünntem HCl, Abfiltrieren, Kochen unter Rückfluß (10 Min.) und Einengen der Lösungen IV b—d erhalten.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1966.