

ω -Diazofettsäureester. VI¹⁾

Reaktionen der ω -Diazofettsäureester mit Olefinen

VON S. HAUPTMANN und K. HIRSCHBERG²⁾

Inhaltsübersicht

ω -Diazofettsäureester lagern sich an die Doppelbindungen von Acrylsäureäthylester, Zimtsäuremethylester, Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester, N-Phenylmaleinimid, Mesaconsäuredimethylester, Naphthochinon-(1, 4) und Benzochinon-(1, 4) unter Bildung der entsprechend substituierten Pyrazoline an. Diese können durch Brom zu den entsprechenden Pyrazolen dehydriert werden und ergeben bei der Pyrolyse je nach Art der Substituenten ungesättigte Ester, Cyclopropanderivate oder bicyclische Lactame.

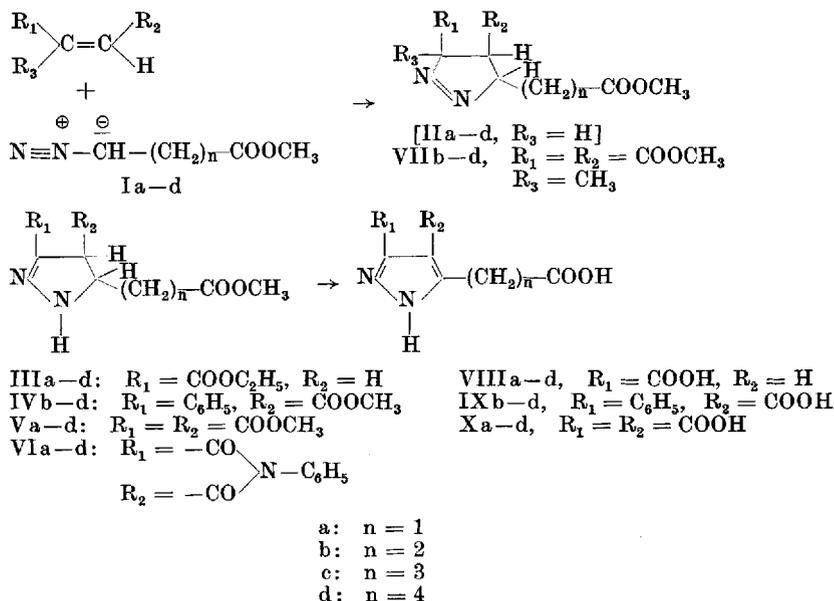
In der V. Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die Addition der ω -Diazofettsäureester Ia—d an Acetylene. Wir haben nunmehr die Addition an carbonylaktivierte Kohlenstoff-Doppelbindungen nach der „ex situ“-Verfahrensweise untersucht und konnten in fast allen Fällen die zu erwartenden Pyrazoline III—VII, a—d, isolieren. Wenn sie ölig anfielen und nicht gereinigt werden konnten, wurden sie durch Dehydrierung mit Brom und Hydrolyse in die entsprechend substituierten Pyrazole VIII—X, a—d, übergeführt, von denen wir einige schon durch Addition von Ia—d an substituierte Acetylene dargestellt hatten¹⁾.

Acrylsäureäthylester addiert die in Äther gelösten Diazoester Ia—d momentan. Über die nicht isolierbaren Δ 1-Pyrazoline II hinweg entstehen die carbonylkonjugierten Δ 2-Pyrazoline IIIa—d in guten Ausbeuten. Sie wurden bis auf IIIa kristallin erhalten. Daß sich wie bei der Reaktion von Diazoessigester mit Acrylsäureester³⁾ das endständige Stickstoffatom der Diazo-Verbindung an das α -C-Atom des Acrylsäureesters anlagert, wurde durch Dehydrierung und Hydrolyse von IIIa—d zu VIIIa—d bewiesen.

1) V. Mitt.: S. HAUPTMANN u. K. HIRSCHBERG, J. prakt. Chem. **35**, 105 (1967).

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

3) E. BUCHNER u. A. PAPENDIECK, Liebigs Ann. Chem. **273**, 232 (1893).



Die Pyrazoline IVb–d aus Zimtsäuremethylester und Ib–d kristallisieren nicht. Ihre Struktur als ω -[3-Phenyl-4-carbomethoxy- Δ 2-pyrazolin-5-yl]-fettsäuremethylester folgt aus dem Ergebnis der Bromdehydrierung und Hydrolyse. Es entstehen dieselben Pyrazole IXb–d, wie sie durch Addition von Ib–d an Phenylpropioisäureester erhalten werden konnten¹⁾.

Fumarsäuredimethylester reagiert mit Ia–d etwa fünfzigmal schneller als Maleinsäuredimethylester. Während die Addukte aus Fumarsäuredimethylester und Ia, b und d in kristalliner Form isoliert werden konnten, wurden aus Maleinsäuredimethylester und Ia–d nur zähviskose Flüssigkeiten erhalten. Das Ausbleiben der Kristallisation wird wahrscheinlich durch beigemengte Verunreinigungen, die infolge der wesentlich längeren Reaktionszeiten durch Eigenzerfall von Ia–d entstanden sind, verursacht. Sowohl die kristallinen als auch die verunreinigten viskosen Pyrazoline Va–d wurden durch Überführung in die Pyrazole Xa–d charakterisiert.

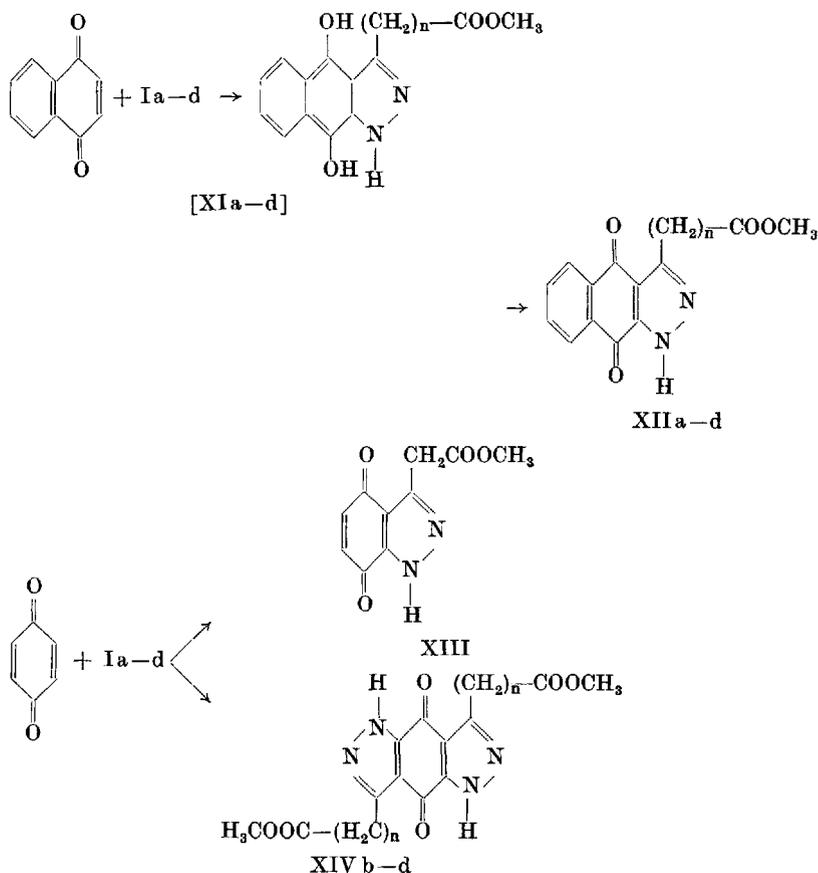
Sehr glatt und in guten Ausbeuten verläuft die Cycloaddition von Ia–d an N-Phenyl-maleinimid. Die UR-Spektren der kristallinen Addukte VIa–d zeigen eine NH-Bande, was beweist, daß sich auch hier die primär entstandenen Δ 1-Pyrazoline in die carbonylkonjugierten Δ 2-Pyrazoline umgelagert haben.

Mesaconsäuredimethylester reagiert mit Ib–d wesentlich langsamer als Fumarsäureester. Nach K. v. AUWERS u. F. KÖNIG⁴⁾ verbindet sich bei der

⁴⁾ K. v. AUWERS u. F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. 496, 27 (1932).

Umsetzung von Diazoverbindungen mit Mesaconsäureester das Stickstoffatom mit dem quartären C-Atom, die öligen Addukte haben demnach die Strukturen VIIb–d, und die Umlagerung in carbonylkonjugierte Δ^2 -Pyrazoline ist blockiert.

H. v. PECHMANN⁵⁾ beschrieb erstmals die Umsetzung aliphatischer Diazoverbindungen mit p-Chinonen, eine ausführliche Untersuchung und Deutung des Reaktionsablaufes erfolgte durch L. F. FIESER⁶⁾.



Naphthochinon-(1, 4) addiert die Diazoester Ia–d glatt. Zuerst scheiden sich aus der ätherischen Lösung gelbe Kristalle von XIa–d aus. Durch überschüssiges Chinon oder durch Luftsauerstoff werden sie zu den farblosen ω -[4, 9-Dihydro-4, 9-dioxo-1 H-benz[f]indazol-3-yl]-fettsäure-methylestern

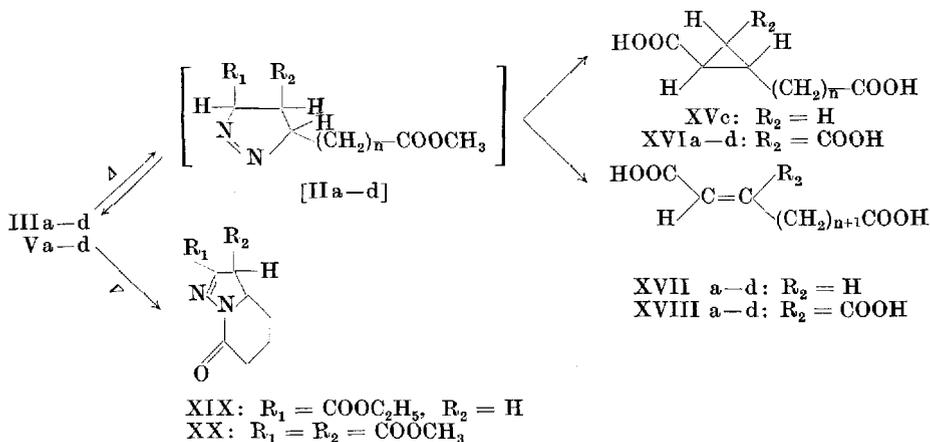
⁵⁾ H. v. PECHMANN u. E. SEEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2292 (1899).

⁶⁾ L. F. FIESER u. M. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4080 (1931); L. F. FIESER u. J. L. HARTWELL, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1479 (1935).

(XIIa—d) oxydiert. Diese Verbindungen sind alkalilöslich, geben Carbonylreaktionen und mit Cu $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ grüne, schwerlösliche Komplexe.

Benzochinon-(1,4) kann ein oder zwei Mole Diazoverbindung addieren. Wir erhielten bei Anwendung eines Chinonüberschusses nur im Falle der Addition von Ia ein Mono-Addukt (XIII). Ib—d dagegen ergaben Bis-Addukte, denen wir auf Grund der fehlenden Aufspaltung der Chinon-Carbonylbande die Strukturen XIVb—d zuordnen.

Die Pyrolyse von Pyrazolinen ist als einfacher Syntheseweg zu Cyclopropanen oft beschrieben worden, wobei nebenher meist Olefinbildung beobachtet wurde⁷⁾. Sterische Untersuchungen sprechen für die Annahme, daß die Stickstoffabspaltung von den $\Delta 1$ -Pyrazolinen ausgeht, die aus den $\Delta 2$ -Isomeren durch thermische Umlagerung entstehen⁸⁾.



Die ω -[3-Carbäthoxy- $\Delta 2$ -pyrazolin-5-yl]-fettsäureester (IIIa—d) zersetzen sich beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung. Im Falle von IIIa, b und d wurden nach Verseifung des Pyrolysegemisches die α , β -ungesättigten Dicarbonsäuren XVIIa, b und d in 65proz. Ausbeute erhalten, Cyclopropanverbindungen ließen sich nicht isolieren. Die Pyrolyse von IIIc setzte nur 60% der berechneten Stickstoffmenge frei. Durch Destillation wurde ein Estergemisch abgetrennt, das die Ester von XVIIc und XVc im Verhältnis 4:1 enthielt. Aus dem Rückstand der Destillation kristallisierte eine Verbindung, der wir nach Mikroanalyse, Molekulargewichtsbestimmung und UR-Spektrum die Struktur eines 3,3a,4,5,6,7-Hexahydro-7-oxo-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carbonsäureäthylesters (XIX) zuschreiben. Offenbar ist die Bildung des sechsgliedrigen Lactamrings so begünstigt, daß dadurch ein Teil

⁷⁾ K. v. AUWERS u. F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **496**, 252 (1932).

⁸⁾ W. M. JONES, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3136 (1960).

XIII und XIV b—d scheiden sich aus der Ätherlösung ebenfalls nicht kristallin ab. Der Äther wird abdestilliert und die zurückbleibenden Kristalle mit Methanol gewaschen, wobei sich dunkelgefärbte Verunreinigungen lösen. Der Rückstand wird mit 10proz. NaOH aufgenommen, die hellgrüne Lösung mit Äther ausgeschüttelt, abgetrennt und mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

3-Carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl-essigsäuremethylester (III a) wurde nicht kristallin erhalten.

β -[3-Carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-propionsäuremethylester (III b). Schmp. 43—44° (aus Äther/Petroläther), Ausbeute 72% d. Th.

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ (228,3) ber.: C 52,49; H 7,05; N 12,28;
gef.: C 52,21; H 7,00; N 12,21.

γ -[3-Carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-buttersäuremethylester (III c). Schmp. 55—56° (aus Äther/Petroläther), Ausbeute 68% d. Th.

$C_{11}H_{18}N_2O_4$ (242,3) ber.: C 54,55; H 7,48; N 11,55;
gef.: C 54,12; H 7,28; N 11,83.

δ -[3-Carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-valeriansäuremethylester (III d). Schmp. 28—29° (aus Äther/Petroläther), Ausbeute 76% d. Th.

$C_{12}H_{20}N_2O_4$ (256,3) ber.: N 10,93; gef.: N 10,71.

Die ω -[3-Phenyl-4-carbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-fettsäuremethylester (IV b—d) wurden nicht kristallin erhalten.

3,4-Dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl-essigsäuremethylester (V a). Schmp. 74—76° (aus Äther/Methanol), Ausbeute 68% d. Th.

$C_{10}H_{14}N_2O_6$ (258,3) ber.: C 46,49; H 5,46; N 10,58;
gef.: C 46,81; H 5,72; N 10,43.

β -[3,4-Dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-propionsäuremethylester (V b). Schmp. 84 bis 85° (aus Äther/Methanol), Ausbeute 70% d. Th.

$C_{11}H_{16}N_2O_6$ (272,3) ber.: N 10,29; gef.: N 10,51.

γ -[3,4-Dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-buttersäuremethylester (V c) wurde nicht kristallin erhalten.

δ -[3,4-Dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin-5-yl]-valeriansäuremethylester (V d). Schmp. 73 bis 75° (aus Äther/Methanol), Ausbeute 72% d. Th.

$C_{13}H_{20}N_2O_6$ (300,3) ber.: C 52,00; H 6,72; N 9,33;
gef.: C 51,71; H 6,75; N 9,38.

5-Carbomethoxymethyl- Δ^2 -pyrazolin-3,4-dicarbonensäure-N-phenylimid (VI a). Schmp. 196° (aus Methanol), Ausbeute 65% d. Th.

$C_{14}H_{18}N_3O_4$ (287,3) ber.: C 58,51; H 4,54; N 14,65;
gef.: C 58,12; H 4,83; N 15,01.

5-(2'-Carbomethoxyäthyl)- Δ^2 -pyrazolin-3,4-dicarbonensäure-N-phenylimid (VI b). Schmp. 115—118° (aus Äthanol), Ausbeute 60% d. Th.

$C_{15}H_{16}N_3O_4$ (301,4) ber.: N 13,96; gef.: N 14,04.

5-(3'-Carbomethoxypropyl)- Δ^2 -pyrazolin-3,4-dicarbonensäure-N-phenylimid (VI c) Schmp. 110° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{17}N_3O_4$ (315,4) ber.: N 13,33; gef.: N 13,26.

5-(4'-Carbomethoxybutyl)- Δ 2-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-N-phenylimid (VI d). Schmp. 120–121° (aus Äthanol), Ausbeute 68% d. Th.

$C_{17}H_{19}N_3O_4$ (329,4) ber.: C 62,00; H 5,78; N 12,75;
gef.: C 62,38; H 5,52; N 12,98.

Die ω -[3-Methyl-3,4-dicarbomethoxy- Δ 1-pyrazolin-5-yl]-fettsäuremethylester (VII b bis d) wurden nicht kristallin erhalten.

4,9-Dihydro-4,9-dioxo-1H-benz[f]indazol-3-yl-essigsäuremethylester (XII a). Schmp. 164° (aus Äthanol), Ausbeute 52% d. Th.

$C_{14}H_{16}N_2O_4$ (270,3) ber.: C 62,25; H 3,73; N 10,36;
gef.: C 62,18; H 3,72; N 10,40.

β -[4,9-Dihydro-4,9-dioxo-1H-benz[f]indazol-3-yl]-propionsäuremethylester (XII b) Schmp. 162° (aus Äthanol), Ausbeute 50% d. Th.

$C_{15}H_{18}N_2O_4$ (284,3) ber.: N 9,85; gef.: N 9,43.

γ -[4,9-Dihydro-4,9-dioxo-1H-benz[f]indazol-3-yl]-buttersäuremethylester (XII c) Schmp. 141° (aus Äthanol), Ausbeute 55% d. Th.

$C_{16}H_{18}N_2O_4$ (298,3) ber.: C 64,45; H 4,73;
gef.: C 64,36; H 4,69.

δ -[4,9-Dihydro-4,9-dioxo-1H-benz[f]indazol-3-yl]-valeriansäuremethylester (XII d) Schmp. 146° (aus Äthanol), Ausbeute 58% d. Th.

$C_{17}H_{16}N_2O_4$ (312,3) ber.: C 65,35; H 5,16;
gef.: C 65,72; H 5,37.

4,7-Dihydro-4,7-dioxo-1H-indazol-3-yl-essigsäuremethylester (XIII). Schmp. 278 bis 282° (aus Äthanol), Ausbeute 58% d. Th.

$C_{10}H_8N_2O_4$ (220,2) ber.: C 54,55; H 3,64; N 12,74;
gef.: C 54,31; H 3,52; N 12,91.

3,7-Di-(2'-carbomethoxyäthyl)-4,8-dihydro-4,8-dioxo-1H,5H-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrazol (XIV b). Schmp. 259° (aus Äthanol), Ausbeute 63% d. Th.

$C_{16}H_{16}N_4O_8$ (360,3) ber.: N 15,55; gef.: N 15,39.

3,7-Di-(3'-carbomethoxypropyl)-4,8-dihydro-4,8-dioxo-1H,5H-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrazol (XIV b). Schmp. 220–222° (aus Äthanol), Ausbeute 62% d. Th.

$C_{18}H_{20}N_4O_8$ (388,4) ber.: C 55,70; H 5,19; N 14,42;
gef.: C 55,52; H 5,17; N 14,28.

3,7-Di-(4'-carbomethoxybutyl)-4,8-dihydro-4,8-dioxo-1H,5H-benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrazol (XIV d). Schmp. 199–200° (aus Äthanol), Ausbeute 65% d. Th.

$C_{20}H_{24}N_4O_8$ (416,4) ber.: N 13,45; gef.: N 13,11.

Dehydrierung der Pyrazoline III–V zu den Pyrazolen VIII–X

Die reinen, kristallinen bzw. ungereinigten, zähviskosen Pyrazoline III–V (a–d) wurden in der zehnfachen Menge CCl_4 gelöst und unter schwachem Erwärmen die berechnete Menge einer 10proz. Lösung von Brom in CCl_4 zugetropft. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde eine Stunde mit konz. HCl unter Rückfluß gekocht. Die abgescchie-

zu bestimmen, wurde in einem Fall (Pyrolyse von Vd) der olefinische Anteil wie oben beschrieben durch Oxydation mit KMnO_4 entfernt. Der Vergleich der Gaschromatogramme ergab, daß das Gemisch die Ester von XVIId und XVIIIId im Verhältnis 3:2 enthält.

δ -[1,2-Dicarbomethoxycyclopropyl-(3)]-valeriansäuremethylester (Trimethylester von XVIId). $\text{Sdp}_{0,2}$ 124–125°, n_D^{20} 1,4582.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (272,3) ber.: C 57,35; H 7,36;
gef.: C 57,11; H 7,25.

Säure (XVIId). Schmp. 140–142° (aus Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (230,2) ber.: C 52,20; H 6,13;
gef.: C 52,54; H 6,19.

Bei der Pyrolyse von Vc kristallisierte nach dem Abdestillieren des Estergemisches im Rückstand 3,3a, 4, 5, 6, 7-Hexahydro-7-oxo-pyrazolo[1,5-a]-pyridin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (XX). Schmp. 122–123° (aus Ligroin/Äthanol), Ausbeute 48% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (254,3) ber.: C 51,99; H 5,51; N 11,03;
gef.: C 52,36; H 5,62; N 11,33.

Pyrolyse der Pyrazoline VIIb—d

0,02 Mole VIIb—d wurden 30 Min. auf 180° erhitzt, wobei sie unter starkem Aufschäumen etwa 80% d. Th. an Stickstoff abspalten. Aus den dunkel gefärbten Pyrolyseprodukten wurde in 35–40proz. Ausbeute eine Esterfraktion destillativ abgetrennt, die zu 90% die entsprechenden Cyclopropanester XXIb—d enthielt. Durch Oxydation mittels KMnO_4 wurden die ungesättigten Anteile entfernt.

β -[1-Methyl-1,2-dicarbomethoxy-cyclopropyl-(3)]-propionsäuremethylester (Trimethylester von XXIb). $\text{Sdp}_{0,6}$ 120–124°, n_D^{20} 1,4554.

Säure (XXIb). Schmp. 162–165° (aus Wasser).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ (216,2) ber.: C 50,00; H 5,56;
gef.: C 49,91; H 5,41.

γ -[1-Methyl-1,2-dicarbomethoxy-cyclopropyl-(3)]-buttersäuremethylester (Trimethylester von XXIc). $\text{Sdp}_{0,4}$ 124°, n_D^{20} 1,4562.

Säure (XXIc). Schmp. 178–180° (aus Wasser).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (230,2) ber.: C 52,18; H 6,08;
gef.: C 52,53; H 6,11.

δ -[1-Methyl-1,2-dicarbomethoxy-cyclopropyl-(3)]-valeriansäuremethylester (Trimethylester von XXIId). $\text{Sdp}_{0,1}$ 119°, n_D^{20} 1,4575.

Säure (XXIId). Schmp. 134–138° (aus Wasser).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (244,3) ber.: C 54,15; H 6,56;
gef.: C 54,01; H 6,38.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1967.