

ω -Diazofettsäureester. VII¹⁾

Addition der ω -Diazofettsäureester an Heterodoppelbindungen

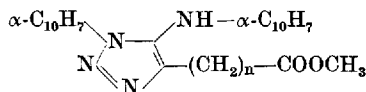
Von S. HAUPTMANN und K. HIRSCHBERG²⁾

Inhaltsübersicht

ω -Diazofettsäureester lagern sich an die Doppelbindungen von Di-(α -naphthyl)-carbodiimid, Phenylisothiocyanat, Benzoylisothiocyanat und Azodicarbonsäureester unter Bildung der entsprechend substituierten Triazole, Thiadiazole und Oxadiazoline an.

In der VI. Mitteilung¹⁾ beschrieben wir die Addition der ω -Diazofettsäureester Ia—d an carbonylaktivierte Kohlenstoff-Doppelbindungen. Abschließend haben wir noch versucht, die Anlagerung von Ia—d an Heterodoppelbindungen (C=N, C=S, N=N) zu verwirklichen.

Aromatische Azomethine addieren Diazomethan zu 1,2,3-Triazolen³⁾. Diese Reaktion ließ sich nicht auf Ia—d übertragen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen ist. Erst die gesteigerte Reaktivität der Doppelbindungen in substituierten Carbodiimiden ermöglichte die Cycloaddition. Aus Di-(α -naphthyl)-carbodiimid wurden die Triazole IIa—d erhalten.



II a: $n = 1$
 b: $n = 2$
 c: $n = 3$
 d: $n = 4$

Bereits H. v. PECHMANN⁴⁾ bewies, daß die Addition von Diazomethan an Phenylsenföl zum 5-Phenylamino-1,2,3-thiadiazol und nicht zu seinem 1,3,4-Isomeren führt; neuere Arbeiten bestätigen diese Beobachtung⁵⁾. Die

¹⁾ VI. Mitt.: S. HAUPTMANN u. K. HIRSCHBERG, J. prakt. Chem. **36**, 73 (1967).

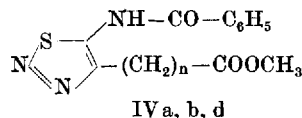
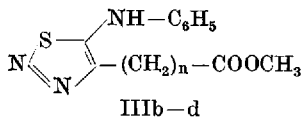
²⁾ Aus der Dissertation K. HIRSCHBERG, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1965.

³⁾ P. K. KABADA u. J. O. EDWARDS, J. org. Chemistry **26**, 2331 (1961).

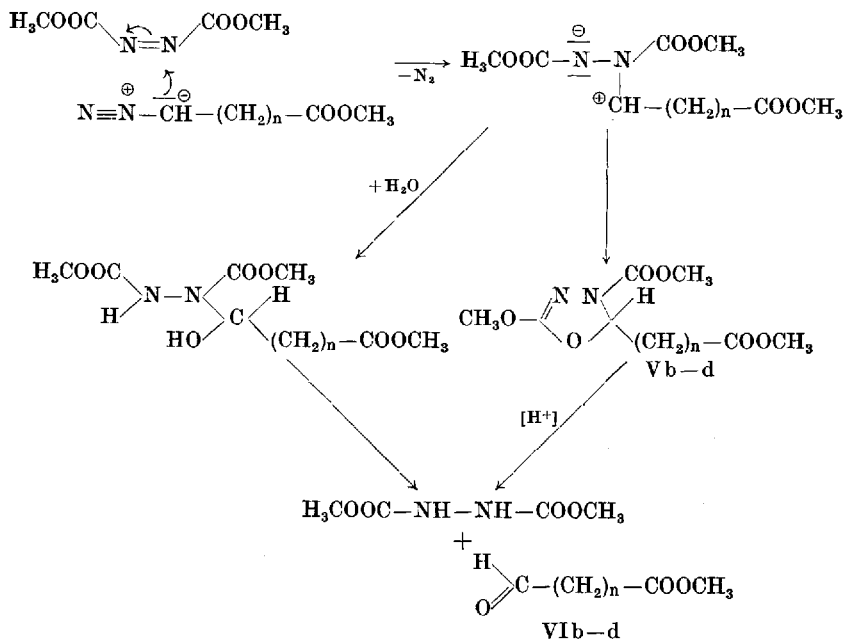
⁴⁾ H. v. PECHMANN u. A. NOLD, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2588 (1896).

⁵⁾ E. LIEBER, N. CALVANICO u. C. N. R. RAO, J. org. Chemistry **28**, 257 (1963).

Geschwindigkeit der „ex situ“-Umsetzung der Diazoester Ia–d mit Isothiocyanaten ist stark vom elektrophilen Charakter des zentralen Kohlenstoffatoms der S–C–N-Gruppierung abhängig. Alkylisothiocyanate reagieren nicht, Phenylisothiocyanat recht gut und Benzoylisothiocyanat ausgezeichnet. Die entsprechenden Thiadiazole IIIb–d und IVa, b und d scheiden sich kristallin aus den eingeeengten Reaktionslösungen ab.



Aliphatische Diazoverbindungen reagieren mit Azodicarbonsäureester zu Oxadiazolinen⁶⁾. Werden nicht getrocknete Lösungen von Ia–d nach der „ex situ“-Verfahrensweise mit Azodicarbonsäureester umgesetzt, so beobachtet man lebhaft Stickstoffentwicklung. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich in Ausbeuten bis zu 50% d. Th. ω -Formyl-fettsäuremethylester (VIb–d) abdestillieren. Wasser muß demnach von einer aktiven Zwischenstufe der Reaktion aufgenommen worden sein und eine hydrolytische Spaltung bewirkt haben. Der Destillationsrückstand wurde durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in VIb–d und Hydrazodicarbonsäuredimethylester zerlegt. Dies läßt darauf schließen, daß er die Oxadiazoline Vb–d enthält. Sie konnten nicht rein erhalten werden.



⁶⁾ R. BRESLOW, C. YAROSLAVSKY u. S. YAROSLAVSKY, Chem. and Ind. 1961, 1961.

Beschreibung der Versuche

(Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheitzisch Boetius bestimmt und sind korrigiert.)

Addition von Ia—d an Di-(α -naphthyl)-carbodiimid

0,02 Mole Di-(α -naphthyl)-carbodiimid in 50 ml abs. Äther werden mit über KOH getrockneten, ätherischen Lösungen der äquimolaren Mengen Ia—d bei Zimmertemperatur vermischt. Nach 24stündigem Stehen bei 0° werden die Kristalle abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Durch Einengen der Ätherlösungen lassen sich noch geringe Mengen gewinnen.

1-(α -Naphthyl)-5-(α -naphthylamino)-1,2,3-triazolyl-(4)-essigsäuremethylester (IIa). Schmp. 214°, Ausbeute 40% d. Th.

$C_{25}H_{20}N_4O_2$ (408,5) ber.: C 73,50; H 4,94; N 13,72;
gef.: C 73,38; H 4,91; N 14,01.

β -[1-(α -Naphthyl)-5-(α -naphthylamino)-1,2,3-triazolyl-(4)]-propionsäuremethylester (IIb). Schmp. 216°, Ausbeute 43% d. Th.

$C_{26}H_{22}N_4O_2$ (422,5) ber.: C 74,00; H 5,23; N 13,25;
gef.: C 74,16; H 5,28; N 13,11.

γ -[1-(α -Naphthyl)-5-(α -naphthylamino)-1,2,3-triazolyl-(4)]-buttersäuremethylester (IIc). Schmp. 177°, Ausbeute 27% d. Th.

$C_{27}H_{24}N_4O_2$ (436,5) ber.: N 12,85; gef.: N 12,76.

δ -[1-(α -Naphthyl)-5-(α -naphthylamino)-1,2,3-triazolyl-(4)]-valeriansäuremethylester (IIId). Schmp. 202°, Ausbeute 45% d. Th.

$C_{28}H_{26}N_4O_2$ (450,5) ber.: N 12,42; gef.: N 12,35.

Addition von Ib—d an Phenylisothiocyanat

0,02 Mole Phenylisocyanat in 50 ml abs. Äther werden mit über KOH getrockneten ätherischen Lösungen der äquimolaren Mengen von Ib—d bei Zimmertemperatur vermischt. Wenn eine Probe der Lösung nach Zugabe von Mineralsäure keine Stickstoffentwicklung mehr zeigt, wird auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingengt und abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert.

β -[5-Phenylamino-1,2,3-thiadiazolyl-(4)]-propionsäuremethylester (IIIb). Schmp. 114°, Ausbeute 53% d. Th.

$C_{12}H_{13}N_3O_2S$ (263,3) ber.: C 54,80; H 4,98; N 15,98;
gef.: C 55,27; H 4,98; N 16,14.

γ -[5-Phenylamino-1,2,3-thiadiazolyl-(4)]-buttersäuremethylester (IIIc). Schmp. 99°, Ausbeute 48% d. Th.

$C_{13}H_{15}N_3O_2S$ (277,3) ber.: C 56,30; H 5,46; N 15,18;
gef.: C 56,93; H 5,48; N 15,03.

δ -[5-Phenylamino-1,2,3-thiadiazolyl-(4)]-valeriansäuremethylester (IIIId). Schmp. 123° Ausbeute 60% d. Th.

$C_{14}H_{17}N_3O_2S$ (291,3) ber.: C 57,78; H 5,88; N 14,43;
gef.: C 58,26; H 5,83; N 14,39.

Addition von Ia, b und d an Benzoyl-isothiocyanat

Die Reaktion wird wie oben beschrieben durchgeführt und ist in wenigen Minuten beendet. Durch Einengen und Abkühlen der Reaktionslösungen werden die Produkte isoliert. Ic reagierte nicht im gewünschten Sinne.

5-Benzoylamino-1, 2, 3-thiadiazolyl-(4)-essigsäuremethylester (IV a). Schmp. 131,5° (aus Äthanol), Ausbeute 50% d. Th.

$C_{12}H_{11}N_3O_3S$ (277,3) ber.: C 52,01; H 3,99; N 15,18;
gef.: C 52,49; H 3,98; N 15,27.

β -[5-Benzoylamino-1, 2, 3-thiadiazolyl-(4)]-propionsäuremethylester (IV b). Schmp. 145° (aus Toluol), Ausbeute 55% d. Th.

$C_{13}H_{13}N_3O_3S$ (291,3) ber.: C 53,65; H 4,56; N 14,45;
gef.: C 54,09; H 4,69; N 14,47.

δ -[5-Benzoylamino-1, 2, 3-thiadiazolyl-(4)]-valeriansäuremethylester (IV d). Schmp. 111° (aus Benzol), Ausbeute 58% d. Th.

$C_{15}H_{17}N_3O_3S$ (305,3) ber.: N 13,17; gef.: N 13,28.

Addition von Ib—d an Azodicarbonsäureester

Zu Lösungen von 0,2 Mol Ia—d in 85 ml Äther wird unter Rühren bei 0° eine Lösung von 30 g Azodicarbonsäureester in 1000 ml Äther getropft. Stickstoff entweicht und die gelbe Farbe der Lösung hellt sich allmählich auf. Am Äquivalenzpunkt ist sie völlig farblos; wird eine eingestellte Lösung des Azodicarbonsäureesters benutzt, dann kann der Farbumschlag gelb-farblos-gelb zur titrimetrischen Bestimmung der Diazoesterlösungen benutzt werden.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden VIb—d im Vakuum abdestilliert.

β -Formyl-propionsäuremethylester (VI b).

Sdp.₁₀ 60—62°⁷⁾, n_D^{23} 1,4231, Ausbeute 54% d. Th.
2, 4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 135°.

γ -Formyl-buttersäuremethylester (VI c).

Sdp.₁ 43—44°, n_D^{23} 1,4258, Ausbeute 49% d. Th.
2, 4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 110—111°⁸⁾.

δ -Formyl-valeriansäuremethylester (VI d).

Sdp.₁ 60°, n_D^{22} 1,4308, Ausbeute 55% d. Th.
2, 4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 103—104°⁸⁾.

Die in den Destillationsrückständen enthaltenen Oxadiazoline Vb—d werden durch Aufkochen mit 2n H₂SO₄ gespalten. Durch Ausäthern und Destillation werden nochmals etwa 25% d. Th. an VIb—d gewonnen.

⁷⁾ E. B. HERSHBERG u. J. CASON, Org. Synth. Coll. Vol. III, 630 (1955)

⁸⁾ R. SCHÖLLNER u. W. TREIBS, Chem. Ber. **94**, 2978 (1961).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1967.