

Zur Kenntnis der heterozyklischen Ringsysteme IV¹

Über eine Sprengung des Furanringesystems mit Hydrazinhydrat.

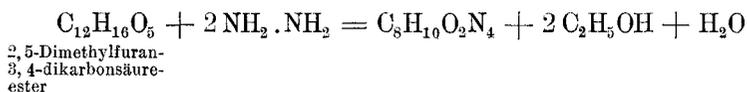
Von

REINHARD SEKA und HEINRICH PREISZECKER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien und dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1930)

Bei der Beschreibung des Verhaltens des 2, 5-Dimethylfuran-3, 4-dikarbonsäureesters (Karbopyrotritarsäureesters) gegen Hydrazinhydrat (siehe Seite 75) wurde erwähnt, daß dabei nicht die erwartete Hydrazidbildung eintrat, sondern ein tieferer Eingriff des Hydrazins in das Molekül stattgefunden haben mußte, da die Reaktion nach etwa 24stündiger Einwirkung zu einem kristallisierten Körper im Sinne folgender Reaktionsgleichung geführt hatte:



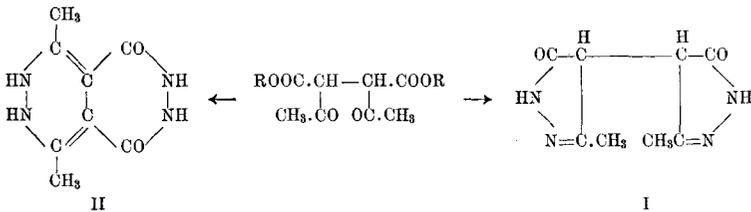
Um nun über den Verlauf dieser Reaktion zur Klarheit zu kommen, war es notwendig, sich mit der Konstitutionsaufklärung des Reaktionsproduktes $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ zu befassen, was auf folgendem Wege geschah:

Zuerst konnte gezeigt werden, daß zu dem gleichen Reaktionsprodukt $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ auch dann gelangt werden kann, wenn man den Diazetbernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat behandelt, wie aus der Gegenüberstellung der Konstanten der beiden Verbindungen ohne weiteres hervorgeht.

¹ R. SEKA, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1861; 58, 1925, S. 1783; R. SEKA und H. PREISZECKER, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 71, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1931, S. 753.

Eigenschaft:	Stoff aus 2, 5-Dimethylfuran-3, 4-dikarbonsäureester und Hydrazinhydrat:	Stoff aus Diazetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat:
F. P. oder Z. P.	nicht feststellbar	nicht feststellbar
Löslichkeit in Säuren	+	+
Löslichkeit in Alkalien	+	+
Benzoylderivat, F. P.	190°	190°
Mischschmelzpunkt	190°	190°
Azetylderivat, F. P.	140°	140°
Mischschmelzpunkt	140°	140°

Nach dieser Feststellung war es nur noch notwendig, über die Konstitution dieses sowohl aus 2, 5-Dimethylfuran-3, 4-dikarbonsäureester als auch aus Diazetbernsteinsäureester darstellbaren Körpers ins klare zu kommen, für den in der Literatur zwei verschiedene Formeln vorgeschlagen wurden.



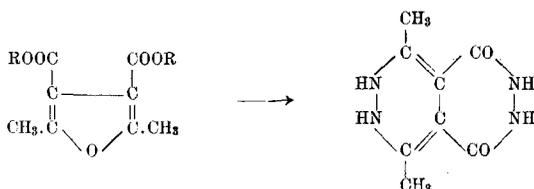
CURTIVS² setzte die Reaktion des Diazetbernsteinsäureesters mit Hydrazinhydrat in Analogie zu der desselben Stoffes mit Phenylhydrazin und schrieb ihm die Konstitution eines Bis-(3-methyl-pyrazolon-5) (I) zu. BÜLOW³ erkannte aber nach Erfassung eines charakteristischen Zwischenproduktes der Umsetzung zwischen Diazetbernsteinsäureester und Hydrazin, daß es sich hier um die Bildung eines Pyridazinderivates, u. zw. des 3, 6-Dimethyl-dihydro-pyridazin-4, 5-dikarbonsäurezyklohydrazids, (II) handelt. Auch aus der Bildung der charakteristischen Tetrazetyl- und Tetrabenzoyl-Verbindungen ergibt sich diese Konstitution. Es ist nur auffallend, daß der Diazetbernsteinsäureester gegenüber Hydrazinhydrat wie ein 1, 4-Diketon unter Bildung von Pyridazinen, gegen Phenylhydrazin wie ein 1, 3-Keto-karbonsäureester unter Bildung eines entsprechenden Pyrazolderivates reagiert.

Da sich der aus dem 2, 5-Dimethylfuran-3, 4-dikarbonsäureester darstellbare Stoff als identisch mit dem von BÜLOW beschriebenen Körper erwiesen hat, ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Furerivat Ringspaltung und

² CURTIUS, J. prakt. Chem. 50, 1894, S. 519.

³ BÜLOW, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 4311; PAAL und JEAN UBBER, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 497; BÜLOW, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 91.

als Folge dieser Ringspaltung die Bildung des entsprechenden Pyridazins eingetreten ist, wodurch dieser abnormale Reaktionsverlauf seine Aufklärung gefunden hat.



Die Sprengung des Furanringes mit Hydrazinhydrat war die Veranlassung, auch das Verhalten des 2,5-Dimethyl-furan-3,4-dikarbonsäureesters gegen Phenylhydrazin zu untersuchen. Wenn auch die Ringsprengung etwa unter intermediärem Auftreten von Diazetbernsteinsäureester zu erwarten wäre, so müßte, weil der Diazetbernsteinsäureester gegen Phenylhydrazin als 1,3-Ketokarbonsäureester reagiert, das bekannte Bis-(1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon) unter den Reaktionsprodukten zu finden sein. Es zeigte sich aber, daß bei dieser Reaktion nur in geringen Mengen ein amorpher, nicht kristallisierender Stoff entsteht, der in seiner Zusammensetzung darauf hinweist, daß ein Mol des Furankörpers mit 2 Mol Phenylhydrazin reagiert hätte, der aber, was das Wichtigste ist, nicht mit dem erwarteten Produkte identisch war, das demnach bei dieser Arbeitsmethodik nicht isoliert werden konnte.

Experimentelles.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,5-Dimethyl-furan-3,4-dikarbonsäure-diäthylester.

1 g 2,5-Dimethyl-furan-3,4-dikarbonsäure-diäthylester⁴ (1 Mol) wurde in einem Bombenrohre mit 1 g Hydrazinhydrat (2·4 Mol) und 10 cm³ abs. Äthylalkohol versetzt; der nach 24 Stunden langem Erhitzen auf 100—120°-entstandene weiße kristallinische Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren mit Alkohol gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute betrug 0·44 g. Der Stoff zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern begann zwischen 315—320° zu verkohlen. Er war nicht sublimierbar. In

⁴ L. KNORR, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2863.

den meisten Lösungsmitteln erwies er sich in der Kälte als unlöslich, in der Wärme war er in Eisessig, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und Pyridin etwas leichter löslich.

4·528 mg Substanz: 1·139 cm^3 N_2 (743 mm, 20°).

Ber. für $C_8H_{10}O_2N_4$: N 28·86%.

Gef.: N 28·65%.

Azetylderivat.

0·1 g des oben beschriebenen Reaktionsproduktes wurde in einem kleinen Kölbchen mit Steigrohr so lange mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bis Lösung eintrat. Beim Einengen der Lösung im Exsikkator neben Ätzkali wurde ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Azetylprodukt isoliert, das nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure den F. P. 140° zeigte. Die Analyse ergibt den Eintritt von 4 Azetylgruppen.

4·957 mg Substanz: 0·6615 cm^3 N_2 (744 mm, 18°).

Ber. für $C_8H_6O_2N_4(COCH_3)_4$: N 15·48%.

Gef.: N 15·33%.

Benzoylierung.

Auf die stark alkalische Lösung von 0·4 g des Kondensationsproduktes wurde der eineinhalbfache Überschuß von Benzoylchlorid einwirken gelassen. Es schied sich dabei ein schmieriges Produkt aus, das erst nach einem halben Tage abfiltriert, zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zeigte der Körper, den die Analyse als Tetrabenzoylderivat erwies, den F. P. 190°. Das Benzoylprodukt war in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin löslich.

7·671 mg Substanz: 0·637 cm^3 N_2 (749 mm, 24°).

Ber. für $C_8H_6O_2N_4(CO·COCH_3)_4$: N 9·18%.

Gef.: N 9·40%.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diazetbernsteinsäureester³.

1 g Diazetbernsteinsäure-diäthylester (1 Mol) wurde in einem Bombenrohr mit 1 g Hydrazinhydrat (2·6 Mol) und 10 cm^3 abs. Äthylalkohol versetzt. Nach 24stündigem Erhitzen auf 100—120° wurde der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol

gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Körper hatte keinen Schmelzpunkt und zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die früher oben beschriebene Substanz.

4·443 mg Substanz: 1·093 cm³ N₂ (755 mm, 18°).

Ber. für C₈H₁₀O₂N₄: N 28·86%.

Gef.: N 28·67%.

Azetylierung.

Die Azetylierung wurde, wie oben erwähnt, durchgeführt und ergab dasselbe Tetrazetylderivat vom F. P. 140°, das mit dem früher beschriebenen Azetylderivat beim Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte.

4·143 mg Substanz: 0·561 cm³ N₂ (758 mm, 18°).

Ber. für C₈H₆O₂N₄(CO·CH₃)₄: N 15·48%.

Gef.: 15·82%.

Benzoylierung.

Die Benzoylierung wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt und dabei ein dem oben beschriebenen Benzoylprodukt völlig identischer Körper vom F. P. 190° erhalten, der beim Mischschmelzpunkte mit dem früher erwähnten Produkte keine Depression gab.

7·40 mg Substanz: 0·617 cm³ (752 mm, 24°).

Ber. für C₈H₆O₂N₄(CO·C₆H₅)₄: N 9·18%.

Gef.: N 9·48%.
