

FORMYLDERIVATE, PYRAZOLE UND IMIDAZOLE AUS CYCLOPENTANON
UND -HEPTANON

W.Treibs und A.Bhramaramba

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Herrn Professor Dr. K.Freudenberg zum 80.Geburtstag ge-
widmet

(Received 5 February 1966)

Im Verlauf von Untersuchungen zur Synthese nichtben-
zoider Heteroaromaten prüften wir die Möglichkeit der
Angliederung von Pyrazol- und Imidazolringen an Cyclo-
pentanon- und Cycloheptanon-derivate, um eventuell zu
1,2- und 1,3-Diazapentalenen und -azulenen zu gelangen.

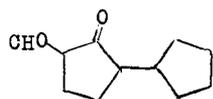
Zunächst unterwarfen wir Cyclopentanon der Formylierung
(Hydroxymethylierung) mit Ameisensäureäthylester und me-
tallischem Natrium in absolutem Äther, sowie früher mit
Erfolg das Cycloheptanon¹. Überraschenderweise setzte
sich aber das Fünfringketon mit dem Ester nicht wie Sube-
ron im molaren Verhältnis 1 zu 1, sondern 2 zu 1 um. Das
entstandene Formyl-cyclopenteno-cyclopentanon I könnte
entweder aus Formyl-cyclopentanon durch Kondensation mit

einem zweiten Cyclopentanon-molekül oder aber auch aus zunächst gebildetem Cyclopenteno-cyclopentanon durch Formylierung entstanden sein. Das Ergebnis wäre in beiden Fällen das gleiche. Die Hydroxymethylenverbindung I wurde sehr rein aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure in Nadelchen vom Schmp. 112° gefällt. Ausbeute 65 % d.Th. [Analyse: $C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.13, H 7.92; Gef. C 73.75, H 7.81].

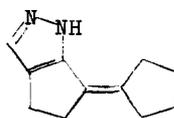
I zeigt im UV-Spektrum ein steil aufsteigendes Maximum bei $322\text{ m}\mu$, mit Schulter bei $278\text{ m}\mu$, im IR-Spektrum in Nujol die Bande enolisierter β -Dicarbonylverbindungen bei 1640 cm^{-1} und eine zweite starke Bande bei 1200 cm^{-1} .

Daß das β -Aldehydoketon I vorlag, bewies seine Überführbarkeit in das Cyclopenteno-cyclotrimethylen-pyrazol II durch einstündiges Kochen mit Hydrazin in alkoholischer Lösung. Aus dem Abdampfrückstand der Reaktion wurde es durch Lösen in verdünnter HCl und Ausfällen mit NH_3 in weißen Kriställchen vom Schmp. 168° erhalten (Ausbeute 45 % d.Th.) [Analyse: $C_{11}H_{14}N_2$ (174.2) Ber. C 75,82, H 8.10, N 16.08; Gef. C 75.47; H 8.43, N 16.20].

Sein Spektrum zeigt im UV-Gebiet ein sehr steiles Maximum bei $270\text{ m}\mu$, ein schwächeres bei $281\text{ m}\mu$ und im IR-Gebiet N-Banden bei 3015 und 1140 cm^{-1} .



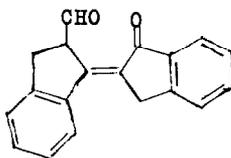
I



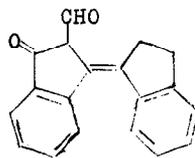
II

Das α -Hydrindon (2,3-Benzcyclopentenon) verhält sich trotz seiner vom Cyclopentanon verschiedenen strukturellen Voraussetzungen merkwürdigerweise bei der Formylierung völlig gleichartig. Abweichend vom unsubstituierten Fünfringketon mit zwei zum Carbonyl benachbarten Methylengruppen, die für Formylierung und Kondensation zur Verfügung stehen, besitzt es nur eine solche CH_2 -Gruppe. Trotzdem reagieren beim Erhitzen mit Ameisensäure-äthylester und metallischem Natrium ebenfalls zwei Moleküle Keton mit 1 Mol Ester. Es hat also entweder zunächst Formylierung eines Moleküls α -Hydrindon und dann Kondensation des zweiten stattgefunden. Dann ist keine β -, sondern eine γ -Dicarbonylverbindung der Formel IIIa entstanden. Oder es liegt ein normales β -Aldehydketon vor. Dann muß nach Formylierung eines α -Hydrindon-moleküls dessen noch vorhandene CH_2 -Gruppe mit dem Carbonyl eines weiteren Suberonmoleküls entsprechend Formel IIIb kondensiert haben, was unwahrscheinlich ist. III kristallisiert aus

viel heißem Formamid in gelbroten Nadelchen vom Schmp. 230°. Ausbeute 57 % d.Th. [Analyse: C₁₉H₁₄O₂ (274.3) Ber. C 83.20, H 5.15; Gef. C 83.10, H 5.32]. III hat im UV-Spektrum ein ausgeprägtes Maximum bei 269 m/μ, ein schwächeres bei 412 m/μ, im IR-Spektrum, ähnlich wie I, Banden bei 1200 und 1610 cm⁻¹. Ein Kondensationsprodukt von III mit Hydrazin wurde bisher noch nicht erhalten, was für Formel IIIa spricht.



IIIa



IIIb

In den Mutterlaugen von I und III konnten in sehr geringer Menge die normalen Kondensationsprodukte im Molverhältnis 1 Ringketon:1 Ester nachgewiesen werden.

Die Reaktionsfolge Cyclopentanon → α-Bromcyclopentanon → Cyclotrimethylen-imidazol wurde in der letzten Reaktionsstufe noch nicht mit tragbaren Ausbeuten verwirklicht. Die Darstellung des Cyclopentamethylen-pyrazols V aus Suberon hatten W.Treibs und H.J.Neupert¹ bereits früher über die Oxymethylenverbindung IV vom Schmp.

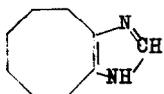
66-67° verwirklicht. V zeigt ein steiles Maximum bei 286 m/μ, im IR-Spektrum die charakteristische enolisierte β-Dicarbonylbande bei 1620 cm⁻¹ und eine zweite starke Bande bei 1180 cm⁻¹. Das Pyrazol besitzt N-Banden bei 3015 und 1150 cm⁻¹.

Die Synthese des Cyclopentamethylen-imidazols VI gelang nach H. Brederick² aus α-Bromcycloheptanon durch Kochen mit Formamid, Gießen in kochende HCl und Alkalisieren des Filtrats mit NH₃. Das Imidazol VI kristallisiert in weißen Nadelchen vom Schmp. 199°. Ausbeute 57 % d.Th. [Analyse: C₈H₁₂N₂ (136.2) Ber. C 70.55, H 8.88, N 20.57; Gef. C 70.31, H 9.01, N 20.35].

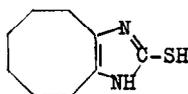
Seine Hauptbande liegt im UV-Gebiet bei 265 m/μ, schwächere Maxima finden sich bei 297 und 328 m/μ. Das IR-Spektrum ähnelt dem des Cyclopentamethylen-pyrazols V mit N-Banden bei 3008, 3022 und 1100 cm⁻¹, zeigt aber abweichende Banden bei 650, 1470 und 1600 cm⁻¹.

Wie bereits für andere Imidazole in einer vorläufigen Mitteilung³ angegeben, nimmt auch das Imidazol VI beim Erhitzen mit elementarem Schwefel auf etwa 200°, am besten durch Sieden in Naphthalin unter Stickstoff, ein Atom Schwefel auf unter Übergang in das laugelösliche Thiol VII vom Schmp., der sich bei 251° zu zersetzen beginnt. Ausbeute 47 % d.Th. [Analyse: C₈H₁₀N₂S (168.2)

Ber C 57.13, H 7.19, S 19.03, N 16.66; Gef. C 57.29,
H 7.19, S 18.76, N 16.23].



VI



VII

Dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf
danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literaturverzeichnis

1. W.Treibs und H.-J.Neupert, Liebigs Ann.Chem. 595, 219 (1955).
2. H.Bredereck und G.Theilig, Chem.Ber. 86, 88 (1953).
3. W.Treibs, Naturwissenschaften 49, 13 (1962).