

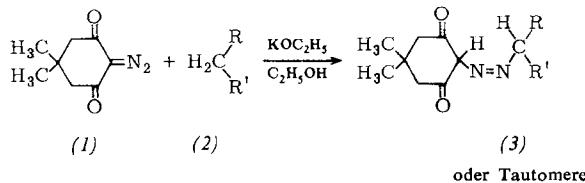
Azokupplung von α -Diazo- β -diketonen mit nicht-phenolischen Methylenverbindungen

Von Dr. M. Regitz und cand. chem. D. Stadler

Institut für organische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Vor einiger Zeit berichtete *Severin* [1] über die Azokupplung des 2-Diazodimedons (1) mit besonders reaktionsfähigen Phenolen wie Phloroglucin; die erhaltenen, meist amorphen Farbstoffe ließen sich nur schwer reinigen [2].

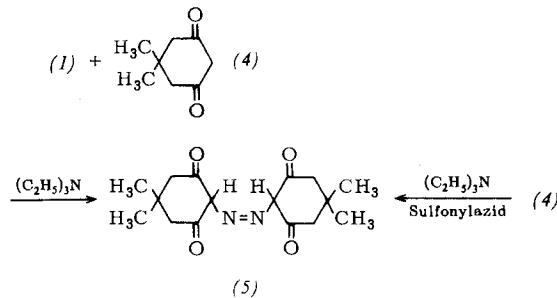
Wir fanden, daß man mit nicht-phenolischen aktiven Methylenverbindungen gut kristallisierende rein aliphatische Azoverbindungen (3) erhält, wenn man (1) oder andere α -Diazo- β -diketone, wie 2-Diazoindan-1,3-dion und 2-Diazo-peri-naphthindan-1,3-dion, mit der Methylenkomponente (2) und Kaliummethylat in Äthanol umsetzt.



(2)	Fp [°C]	(3) Farbe	λ_{max} [mμ]	ϵ [a]
Indan-1,3-dion	196	braun-violett	446 246	26500 25300
Malonsäure-diäthylester	114–116	gelb	376 293	16800 7800
Benzoylessigsäure-äthylester	96	orange-braun	392 287	15200 10700
Cyanessigsäure-äthylester	131	gelb	384 290	18450 6850
Benzyl- β -naphthyl-keton	141	gelb-orange	384 295	12300 16300
1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on	185	rot	245 416	20400 21200

[a] In In^+ -Methylenchlorid.

Symmetrische aliphatische Azoverbindungen wie das orangefarbene α,α' -Azodimedon (5) erhält man durch Kuppeln von (1) mit Dimedon (4). Da aber (1) aus (4) durch Diazogruppenübertragung mit Sulfonylaziden im basischen Medium zugänglich ist [3] und unter den gleichen Bedingungen



mit (4) kuppelt, kann (5) auch direkt aus Dimedon mit der halbmolaren Menge Sulfonylazid (unter Zusatz von Triäthylamin als Base) in Äthanol erhalten werden [4].

Analog reagieren Dihydroresorcin, 5,5-spiro-Pentamethylen-cyclohexan-1,3-dion und 6,6-spiro-Pentamethylenpyran-2,4-dion.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 818]

[1] Th. Severin, Angew. Chem. 70, 745 (1958).

[2] B. Eistert, D. Greiber u. J. Caspari, Liebigs Ann. Chem. 659, 72, (1962).

[3] M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1964 (im Druck); vgl. auch M. Regitz u. G. Heck, Chem. Ber. 97, 1482 (1964).

[4] Analoge Darstellung aromatischer Azoverbindungen: J. M. Tedder u. B. Webster, J. chem. Soc. (London) 1960, 4417; W. Pelz, U.S.-Pat. 2950273 (23. Aug. 1960); Chem. Abstr. 55, 2116 i (1961).

Synthese von 3(5)-Amino-pyrazol und 1-Alkyl-5-amino-pyrazolen [1]

Von Dr. H. Dorn, Prof. Dr. G. Hilgetag und Dipl.-Chem. A. Zubek

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

1-Alkylsubstituierte 5-Amino-pyrazole (1), R = Alkyl, waren bisher nur durch Verseifung und Decarboxylierung von 1-substituierten 5-Amino-4-äthoxycarbonyl-pyrazolen zugänglich, die sich aus Äthoxymethylen-cyanessigester und Alkylhydrazinen bilden [2].

Ein neuer Syntheseweg zu (1), R = Alkyl, ergab sich, als wir aus Monoaryl sulfonyl-Derivaten (2) des aus Hydrazin und Acrylnitril in Wasser leicht zugänglichen 3-Amino- Δ^3 -pyrazolins mit Alkylierungsmitteln, besonders gut mit Tosyl-estern in Dimethylformamid, in sehr guter Ausbeute Salze von 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-amino- Δ^4 -pyrazolinen (3) erhielten:

Ar	R	X	Fp [°C]
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	TosO-	206,5–207,5
p-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	TosO-	200–201
C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	TosO-	188,5–190
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	TosO-	175–176

Die milde, bereits mit basischen Austauschern erzielbare alkalische Spaltung der Salze (3) liefert ein Mol Sulfinate und 1-substituierte 5-Amino-pyrazole (1). Entsprechend ergibt die Eliminierung von 1 Mol Sulfinate aus den Monoaryl sulfonyl-Derivaten (2), die aus 3-Amino- Δ^3 -pyrazolin und Sulfochloriden in Methylenchlorid mit Triäthylamin oder besser in Wasser unter Zusatz von Alkalihydrogencarbonat in ausgezeichneten Ausbeuten erhältlich sind [(2), Ar = C₆H₅: Fp = 167–168 °C; Ar = p-Cl-C₆H₄: Fp = 161–163 °C; Ar = p-H₃C-C₆H₄: Fp = 185–186 °C], nahezu quantitativ das bisher schwer zugängliche [3, 4] 3(5)-Amino-pyrazol (1), R = H, Kp = 155–157 °C/12 Torr, Fp = 36–38 °C.

1-Methyl-5-amino-pyrazol (1), R = CH₃, Kp = 127 °C/12 Torr, Fp = 71–72 °C, läßt sich zu (4), R = CH₃, Fp = 188–190 °C, tosylieren, dessen Struktur IR-spektroskopisch durch die Lage von $\nu(\text{SO}_2)$ [5] sowie durch die Synthese zu (4) analoger Derivate von (1) mit zwei verschiedenen ArSO₂-Resten gesichert ist. Die Salze (3) ergeben mit Tosylchlorid in sehr guter Ausbeute 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-(p-toluol-

