

ERNST HOYER und RUDOLF GOMPPER

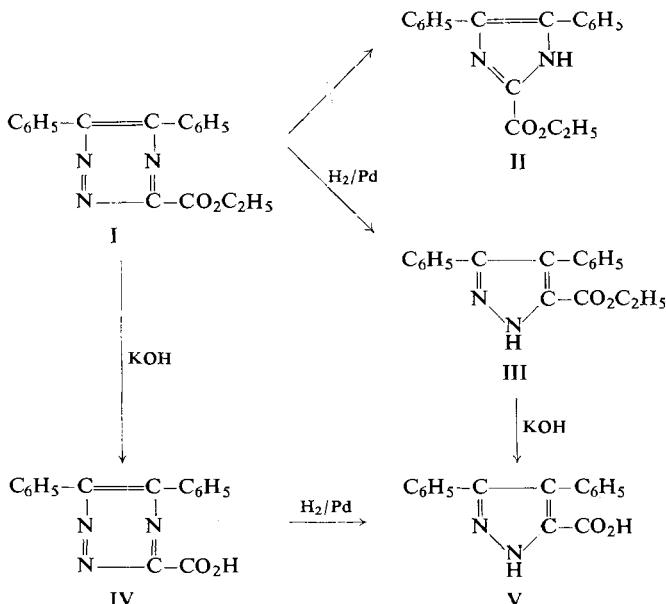
Untersuchungen in der Azolreihe, VIII¹⁾

Notiz zur Hydrierung der *as*-Triazine²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 12. November 1958)

Bei der Hydrierung des 5,6-Diphenyl-*as*-triazin-carbonsäure-(3)-äthylesters
entsteht der 3,4(4,5)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester.

In der VII. Mitteil. dieser Reihe¹⁾ haben wir gezeigt, daß 2-Phenyl-imidazo[1,2-c]-hydantoine durch Hydrolyse in substituierte Imidazol-carbonsäuren-(2) übergeführt werden können. Die Ausbeuten sind allerdings, bezogen auf das eingesetzte Imidazol, relativ gering. Versuche, die aus Benzoin bzw. Desylamin und Oxalesterchlorid oder Trichloracetylchlorid hergestellten Desylester bzw. -amide mit Ammoniumacetat/Eisessig in den 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-ester umzuwandeln, waren erfolglos. Von *as*-Triazinen ist bekannt^{3,4)}, daß ihre Reduktion unter Ammoniakabspaltung zu Imidazolen führt. Wir hatten deshalb erwartet, daß aus 5,6-Diphenyl-*as*-triazin-carbonsäure-(3)-äthylester (I) der 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-äthylester



¹⁾ VII. Mitteil.: R. GOMPPER, E. HOYER und H. HERLINGER, Chem. Ber. 92, 550 [1959], vorstehend.

²⁾ Aus der Dissertation. E. HOYER, Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

³⁾ H. BULTZ, T. ARND und C. STELLBAUM, Liebigs Ann. Chem. 339, 243 [1905].

⁴⁾ E. HOYER, Diplomarbeit Techn. Hochschule Stuttgart 1954.

(II) entstehen würde. Bei der Hydrierung von I über Pd/Kohle wurde auch die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, bei der entstandenen Verbindung handelte es sich jedoch nicht um II, sondern um den 3,4(4,5)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III) (erstmals auf anderem Wege von W. BORSCHÉ und H. HAHN synthetisiert⁵⁾).

Nicht anders verlief die Hydrierung der freien Carbonsäure IV; die gebildete 3,4(4,5)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3)) (V) war identisch mit der aus III durch Verseifung erhaltenen Säure. Überraschenderweise wird also nicht wie gewöhnlich N-2 (oder N-1), sondern N-4 hydrogenolytisch aus dem *as*-Triazin herausgespalten.

Herrn Professor Dr. HELLMUT BREDERECK sind wir für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3,4(4,5)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3))-äthylester (III): 1.9 g 5,6-Diphenyl-*as-triazin-carbonsäure-(3)-äthylester* wurden in 200 ccm 80-proz. Äthanol und 4ccm konz. Salzsäure gelöst und in Gegenwart von 2g Pd/Kohle hydriert (3 Stdn., 20°, 751 Torr). Wasserstoff-Aufnahme 175ccm. Nach Absaugen des Katalysators wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus 30-proz. Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 155—158° (Lit.⁵⁾: 158—159°). Ausb. 950mg (52% d. Th.).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 C_2H_5O 15.41
Gef. C 73.46 H 5.76 N 9.36 C_2H_5O 15.41

3,4(4,5)-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5(3)) (V)

a) Aus 250mg III durch 3 stdg. Kochen mit 1.5g KOH in 1.5ccm Wasser und 9ccm Methanol. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Eisessig auf p_{H} 5.5 gestellt und der Niederschlag abgesaugt. Er wurde in wenig Eisessig gelöst, wieder in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus 30-proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 261—262° (Zers.) (Lit.⁵⁾: 261° (Zers.)). Ausb. 180mg (80% d. Th.).

b) Durch Hydrierung von 0.6g 5,6-Diphenyl-*as-triazin-carbonsäure-(3)* (IV) über 0.4g Pd/Kohle in 100ccm 80-proz. Äthanol und 2ccm konz. Salzsäure (3 Stdn., 19°, 759 Torr). Wasserstoff-Aufnahme 90ccm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde aus 30-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.4g (70% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) gewonnenen Produkt 261—262° (Zers.).

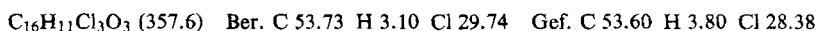
Oxalsäure-äthylester-desylester: 49g Benzoin löste man in 500ccm absol. Xylool durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad und ließ im Verlauf von 30 Min. 36g Oxalsäure-äthylester-chlorid zutropfen. Dann wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß von harzigen Produkten dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl kristallisierte nach einiger Zeit. Das Produkt wurde auf der Nutsche mit etwas Methanol gewaschen und dann aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 96 bis 98°. Ausb. 46g (64% d. Th.).

$C_{18}H_{16}O_5$ (312.3) Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 69.14 H 5.41

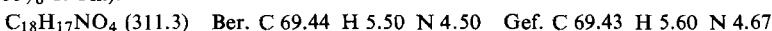
O-Trichloracetyl-benzoin: 19.6g Benzoin löste man in 200ccm absol. Xylool durch Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad, ließ im Verlauf von 30 Min. 19g Trichloracetylchlorid zutropfen und erhielt 8 Stdn. unter Rückfluß. Danach wurden 20ccm Pyridin zugegeben, noch weitere 20 Min. gekocht, dann auf 70° abgekühlt und von harzigen Produkten dekantiert. Das

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 537, 219 [1939].

Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und die zurückgebliebene Kristallmasse aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 124–126°. Ausb. 30 g (89 % d. Th.).

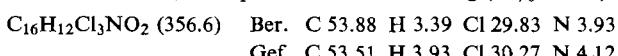


Oxalsäure-äthylester-N-desylamid: 1.8 g *Desylamin-hydrochlorid* wurden in 40 ccm absol. Toluol mit 2 g *Oxalsäure-äthylester-chlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden 4 ccm Pyridin zugesetzt und nochmals 30 Min. zum Sieden erhitzt. Harzige Nebenprodukte wurden abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit etwas Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 166–167°. Ausb. 1.5 g (66 % d. Th.).



Auf analoge Weise läßt sich die Verbindung auch aus dem *Desylamin-Zinn(II)-chlorid-Doppelsalz* gewinnen (Ausb. 71 % d. Th.).

N-Desyl-trichloracetamid: 19 g *Desylamin-Zinn(II)-chlorid-Doppelsalz* erhitzte man unter Rühren in 150 ccm absol. Xylol zum Sieden, kühlte auf 100° ab und ließ innerhalb von 5 Min. 10 g *Trichloracetylchlorid* zutropfen. Es wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, danach 20 ccm Pyridin zugegeben und eine weitere Stde. gekocht. Harzige Nebenprodukte wurden abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 132–134°. Ausb. 3.8 g (51 % d. Th.).



HELLMUT BREDERECK, GOTTFRIED KUPSCHE und HELMUT WIELAND

Synthesen in der Purinreihe, VIII¹⁾

„Desoxyharnsäuren“:

Ihre Konstitution als Xanthiniumbetaine und neue Synthesen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 15. November 1958)

Die von Biltz beschriebene Darstellung mehrerer Desoxyharnsäuren wird, z. T. unter Anwendung neuer Methoden, nachgearbeitet. Die von Biltz beschriebene 1,3,7,9-Tetramethyl-desoxyharnsäure existiert nicht. Auf Grund neuer Synthesen, u.a. durch Quaternierung von Xanthin und 9-Methyl-xanthin, wird die Struktur der Desoxyharnsäuren als Xanthiniumbetaine aufgeklärt. Mit dieser Struktur stimmen die UV-Spektren überein. An Stelle von „Desoxyharnsäuren“ wird die der Konstitution entsprechende Bezeichnung „Xanthiniumbetaine“ vorgeschlagen.

Im Rahmen unserer früheren Purinarbeiten waren wir mit den Desoxyharnsäuren bzw. ihren Abbauprodukten in Berührung gekommen. Die unterschiedliche Auf-

¹⁾ VII. Mitteil.: H. BREEDRECK, H. ULMER und H. WALDMANN, Chem. Ber. 89, 12 [1956].