

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
herausgegeben von der
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 12

S. 3753 – 3956

Über die Thermolyse von 2-Diazo-1,3-diketonen in Gegenwart von Diazoalkanen

Lilly Capuano, Rita Zander und Peter Zenner*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 26. Februar 1979

Diazodiketone **1** reagieren mit Diazoalkanen **3** unter den Bedingungen der Wolff-Umlagerung über die hypothetischen Diazoniumbetaine **4** in der Regel durch 1,4-Cyclisierung, wobei 3-Furanone **11** und die Enolderivate **12** gebildet werden. Mit dieser Reaktion konkurrieren in Abhängigkeit von stabilisierenden Substituenten: die 1,2-Cyclisierung zum Cyclopropanon **6** bzw. dem Acrylester **9**; unter Beibehaltung des Diazoalkan-Stickstoffs Cyclisierung zu den Pyrazolen **7**, **10**; bei Verwendung elektronenreicher Aroylarylketene schließlich Bildung der 1,3,4-Oxadiazoline **8**: Für diesen Reaktionsverlauf wird ein intermediäres Azo-Zwitterion **5** angenommen.

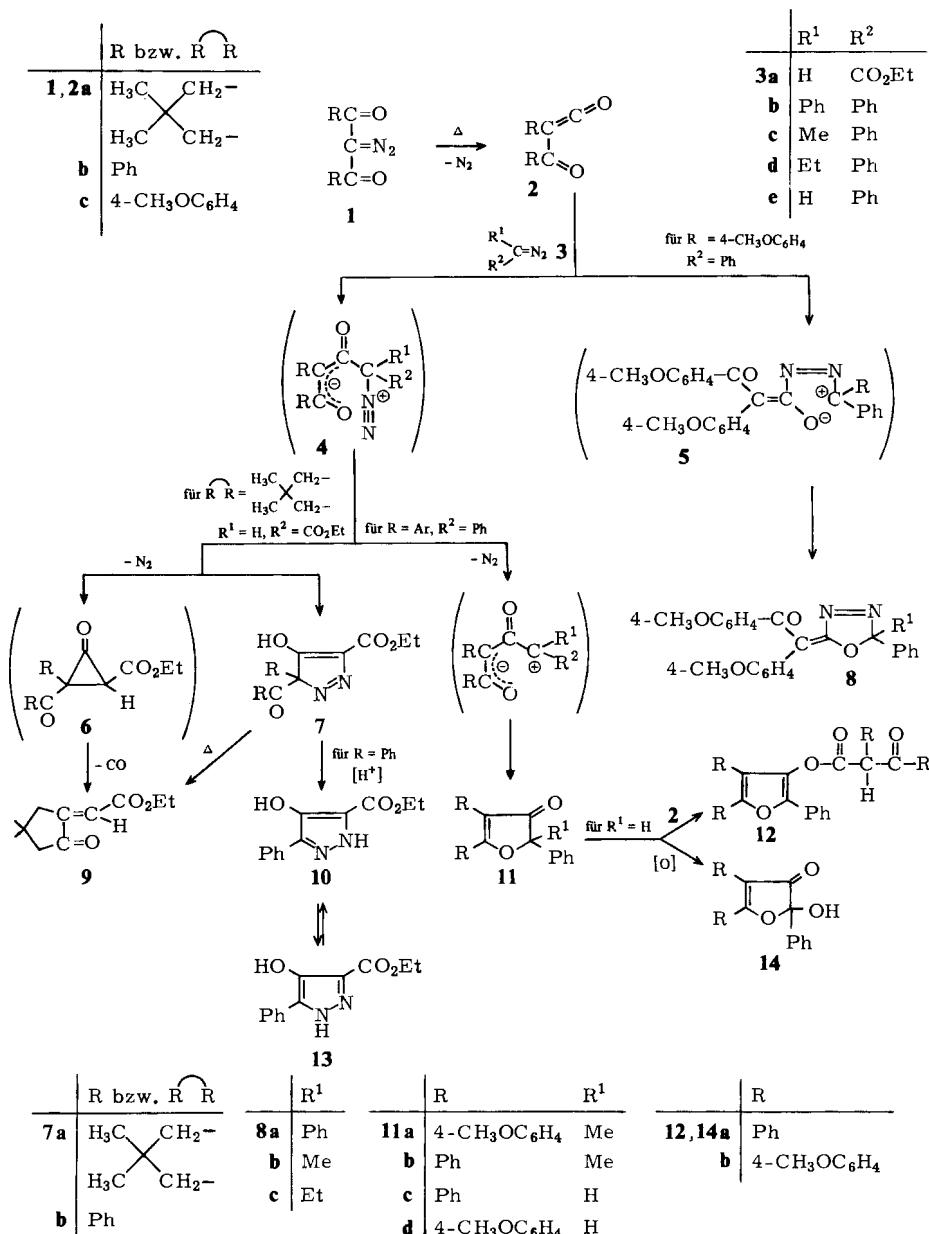
Thermolysis of 2-Diazo-1,3-diketones in the Presence of Diazoalkanes

Diazodiketones **1** react with diazoalkanes **3** under the conditions of the Wolff rearrangement via the hypothetical diazonium betaines **4** predominantly by 1,4-cyclization to afford the 3-furanones **11** and enol derivatives **12**. Competitively, depending on stabilizing substituents, 1,2-cyclization to the cyclopropanone **6** or the acryl ester **9** as well as cyclization without loss of the diazoalkane nitrogen to the pyrazoles **7**, **10** may occur. In the case of electron donating aroylarylketenes the 1,3,4-oxadiazolines **8** are obtained. For the latter reaction, an intermediate azo-zwitterion **5** is assumed.

Im Rahmen einer Untersuchung neuer Reaktionen der Acylketene **2**, die durch thermische Wolff-Umlagerung aus 2-Diazo-1,3-diketonen **1** leicht zugänglich sind, schien es interessant, die Thermolyse von **1** in Gegenwart von Diazoalkanen zu studieren. Diazodimedon (**1a**) reagiert mit Diazoessigester (**3a**) in der Siedehitze von Xylool zu einem α,β -ungesättigten Carbonsäureester **9**, charakterisiert im IR-Spektrum (Film) durch eine CO-Bande bei 1715 cm^{-1} und im NMR-Spektrum (CDCl_3) durch ein CH_2 -Singulett

Chem. Ber. **112**, 3753 – 3758 (1979).

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979 0009 – 2940/79/1212 – 3753 \$ 02.50/0



bei $\tau = 7.70$ sowie ein CH₂-Dublett und CH-Triplett bei 7.05 bzw. 3.40 mit der Kopplungskonstante $J = 3$ Hz, die auf Allylkopplung hinweist (Tab.). Säulenchromatographisch werden außerdem noch geringe Mengen eines Produkts gewonnen, das durch blauviolette FeCl₃-Reaktion, im IR-Spektrum (CHCl₃) durch zwei CO-Banden bei 1748 und 1690 und eine OH-Bande bei 3430 cm⁻¹ und im NMR-Spektrum (CDCl₃) durch

zwei CH₂- und ein OH-Signal bei $\tau = 7.25; 7.30$ und 2.93 charakterisiert ist. Diese Eigenschaften kennzeichnen es als den 4-Hydroxy-3*H*-pyrazol-5-carbonsäureester **7a**. Wenngleich die energische Pyrolyse von **7a** etwas **9** liefert, sollte unter den milderden Bildungsbedingungen aus **1a** und **3a** der größte Teil von **9** durch N₂-Abspaltung bereits aus dem Diazoniumbetain **4** entstanden sein. Bei der Umsetzung von **3a** mit Dibenzoyldiazomethan (**1b**) ist die Ausbeute an Pyrazolderivat höher, entsprechend der besseren Stabilisierung von **4**. Allerdings wurde bei der kieselgelsäulenchromatographischen Aufarbeitung anstelle des zu erwartenden Benzoylphenylpyrazols **7b** nur das bekannte benzoylfreie **10** (\rightleftharpoons **13**)¹⁾ als Produkt des hydrolytischen Abbaus von **7b** isoliert. Dagegen liefert die Thermolyse der disubstituierten Diazoalkane **3b** – **d** mit Bis(4-methoxybenzoyl)diazomethan (**1c**) gelbe bis lindgrüne, in Lösung gelbgrün fluoreszierende Produkte, für die durch Röntgenstrukturanalyse²⁾ die Konstitution der 2-(α -Aroylarylidien)-5-phenyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazoline **8** gesichert wurde. Möglicherweise verläuft die Reaktion über ein Azo-Zwitterion **5**. Mit der Bildung von **8** konkurriert die 1,4-Cyclisierung der Diazoniumbetaine **4**, die zu 3(*H*)-Furanonen **11** (Röntgenstrukturanalyse²⁾) führt. Phenyldiazomethan (**3e**) reagiert mit zwei Molekülen **1b**, **c** zu den Acylderivaten des instabilen 4,5-Diaryl-2-phenyl-3(*H*)-furanons **11c**³⁾ bzw. **11d**. Aufgrund der IR-Spektren (Estercarbonyl bei 1776 bzw. 1742, Ketocarbonyl bei 1670 bzw. 1679 cm⁻¹) wurden sie als Enolester **12a**, **b** formuliert. Durch Oxidation der nicht isolierten Verbindungen **11c**, **d** wurden außerdem die 2-Hydroxy-3(*H*)-furanone **14a**, **b** erhalten.

Tab.: Die wichtigsten ¹H-NMR-Daten der erstmalig beschriebenen Pyrazole, Oxadiazole, Acrylester und Furanone (τ -Werte^{a)})

Nr.	Aromat. H	CH ₃	CH ₂	CH	OH
7a	–	8.87 (6H) 8.60 (t)	7.30 7.25 5.57 (q)	–	2.93
8a	1.83 – 3.16	6.20	–	–	–
8b	1.83 – 3.16	6.16 (6H) 8.02 (3H)	–	–	–
8c	1.83 – 3.16	6.17 (6H) 9.12 (t)	7.62 (q)	–	–
9	–	8.85 (6H) 8.67 (3H)	5.73 (q) 7.05 (d, <i>J</i> = 3 Hz) 7.70	3.40 (t, <i>J</i> = 3 Hz)	–
11a	2.04 – 3.13	6.13 6.15 8.08	–	–	–
11b	2.06 – 2.71	8.07	–	–	–
12a	2.00 – 2.83	–	–	4.30	–
12b	1.99 – 3.29	6.14 (6H) 6.18 (3H) 7.22 (3H)	–	4.36	–
14b	2.10 – 3.10	6.16 6.20	–	–	1.50

^{a)} **14b** in (CD₃)₂SO; alle anderen in CDCl₃; Tetramethylsilan als innerer Standard.

Die Ergebnisse zeigen, daß Diazodiketone mit Diazoalkanen in der Regel über die hypothetischen Diazoniumbetaine **4** durch 1,4-Cyclisierung zu 3(2*H*)-Furanonen reagieren. Die abweichen-de Reaktionsweise von **3a** zu Cyclopropanonen und Hydroxypyrazolen läßt sich durch Chelat- bzw. Konjugationsstabilisierung der Endprodukte, von **1c** zu Δ^3 -1,3,4-Oxadiazolinen durch die Bildung der Azo-Zwischenstufe **5** erklären.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*⁴⁾, die Molekülmassen mit einem Massenspektrometer MAT 311, die IR-Spektren mit einem Gerät Beckman IR 4230 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Wolff-Umlagerung: In einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler wurden 5 ml Toluol oder Xylol auf die erforderliche Temp. erhitzt und bei gleichbleibender Temp. des Kolbeninhalts die Lösung von Diazoalkan und Diazodiketon unter Röhren innerhalb von 1–2.5 h zugetropft. In der Regel war dann die Stickstoffentwicklung beendet, andernfalls wurde noch einige min weitererhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Wasserstrahlvak. abgedampft.

(4,4-Dimethyl-2-oxocyclopentyliden)essigsäure-ethylester (9): Aus 2.5 g (15 mmol) Diazodimeton (**1a**) und 1.7 g (15 mmol) Diazoessigsäure-ethylester (**3a**) in 50 ml Xylol. Die vereinigten ölichen Abdampfrückstände aus zwei Ansätzen wurden i. Hochvak. destilliert: Die bei 76–87 °C/0.018–0.025 Torr siedende Fraktion betrug 3.9 g (66%) nahezu reines **9**, das auf der Drehbandkolonne rektifiziert wurde. Sdp. 112 °C/6 Torr.

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.50 H 8.36 Molmasse 196 (MS)

4'-Hydroxy-4,4-dimethyl-2-oxospiro[cyclopentan-1,3'-[3H]pyrazol]-5'-carbonsäure-ethylester (7a): Der harzige Rückstand der ersten Vak.-Destillation von **9** wurde mit wenig Ether verrieben, wobei zuerst Auflösung und dann Ausscheidung von 207 mg **7a** erfolgte. Aus der etherischen Mutterlauge wurden säulenchromatographisch (SiO₂*), Chloroform/Essigester, 10:1) noch 167 mg (Gesamtausb. 5%) gewonnen. Schmp. 149 °C (aus Essigester/Petrolether). Rosa Fluoreszenz auf der DC-Platte**). Blauviolette FeCl₃-Reaktion in Ethanol.

C₁₂H₁₆N₂O₄ (252.3) Ber. C 57.13 H 6.39 N 11.11
Gef. C 57.4 H 6.41 N 10.8 Molmasse 252 (MS)

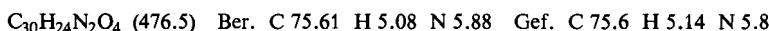
4-Hydroxy-5-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-ethylester (10 = 13): Aus 2.50 g (10 mmol) Diphenyldiazomethan (**1b**) und 2.40 g (21 mmol) **3a** in 50 ml Toluol bei 95–100 °C, 2.5 h. Das ölige Produkt wurde an einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Essigester (10:1) chromatografiert. Nach einem nicht identifizierten, zimtartig riechenden Ölgemisch wurden 0.45 g (17%) Kristalle vom Schmp. 171–172 °C (aus Essigester/Petrolether), IR-identisch mit einer authent. Probe¹⁾, erhalten.

2-[4-Methoxy- α -(4-methoxybenzoyl)benzyliden]-5,5-diphenyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (8a): Aus 1.00 g (3.2 mmol) Bis(4-methoxybenzoyl)diazomethan (**1c**) und 0.62 g (3.2 mmol) Diphenyldiazomethan (**3b**) in 20 ml Toluol bei 100 °C, 1 h. Das ölige Produkt wurde in 5 ml Ether gelöst.

^{*}) Macherey-Nagel Kieselgel 60.

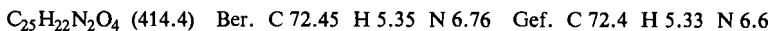
^{**}) Macherey-Nagel Sil G-25 UV 254.

Nach Ankratzen schieden sich Kristalle von **8a** aus, die abgesaugt wurden. Die Mutterlauge ergab nach Eindampfen zur Trockene aus Essigester/Petrolether eine zweite Ausb.: Insgesamt 0.45 g (32%) lindgrüne Kristalle, Schmp. 164 °C (aus Ethanol).



2-[4-Methoxy- α -(4-methoxybenzoyl)benzyliden]-5-methyl-5-phenyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (8b**) und 4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2-methyl-2-phenyl-3(2H)-furanon (**11a**):** Aus 2.00 g (6.4 mmol) **1c** und 0.595 g (4.5 mmol) Methylphenyldiazomethan (**3c**)⁵⁾ in 60 ml Toluol bei Siedetemp., 75 min. Die vereinigten Produkte aus zwei Ansätzen wurden an der Kieselgelsäule mit Methylenchlorid/Petrolether/Essigester (10: 2: 1) in zwei noch ölige Fraktionen aufgetrennt, von denen die erste im Dünnenschichtchromatogramm die gelbe Fluoreszenz von **8b**, die zweite neben einem nicht identifizierten Nebenprodukt die hellblau bis weiße Fluoreszenz von **11a** zeigte. Nach wiederholter Säulenreinigung mit Methylenchlorid/Essigester (20: 1) kristallisierte **8b** aus Essigester/Petrolether nach Kühlung und Anreiben; **11a** beim Anreiben mit wenig Ether.

Ausb. an **8b** 1.22 g (33%) gelbe Kristalle, Schmp. 124 °C (aus Essigester/Petrolether).



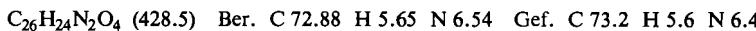
Ausb. an **11a** 0.61 g (17%), Schmp. 133 °C (aus Essigester/Petrolether).



2-Methyl-2,4,5-triphenyl-3(2H)-furanon (11b**):** Aus 4.00 g (16 mmol) **1b** und 1.1 g (9 mmol) **3c** in 90 ml Xylol bei Siedetemp., 1.5 h. Das ölige Reaktionsprodukt wurde an einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert. Nach einem auf der DC-Platte nicht fluoreszierenden Vorauf wurde ein hellblau fluoreszierendes Öl isoliert, das aus wenig Ether allmählich kristallisierte. Ausb. 0.52 g (17%), Schmp. 124 °C (aus Essigester/Petrolether).

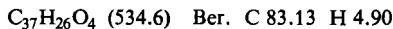


5-Ethyl-2-[4-methoxy- α -(4-methoxybenzoyl)benzyliden]-5-phenyl- Δ^3 -1,3,4-oxadiazolin (8c**):** Aus 1.00 g (3.2 mmol) **1c** und 0.55 g (3.7 mmol) Ethylphenyldiazomethan (**3d**)⁵⁾ in 25 ml Toluol bei 100 – 105 °C, 30 min. Das ölige Produkt wurde an Kieselgel/Chloroform chromatographiert. Nach einer ersten Fraktion, die neben **8c**, erkennbar an der gelben Fluoreszenz auf der DC-Platte, noch Dimeres des (4-Methoxybenzoyl)(4-methoxyphenyl)ketens (**2c**) enthielt, wurde reines **8c** als gelbes Öl erhalten, das aus Ethanol/Ether allmählich kristallisierte. Die erste Fraktion der Chromatographie wurde aus Ethanol/Ether fraktionierend kristallisiert, wobei **8c** sich in der Mutterlauge anreicherte und durch Animpfen kristallisierte. Ausb. 0.40 g (29%) gelbgrüne Kristalle, Schmp. 121 °C (aus Essigester/Petrolether).



Benzoylphenylessigsäure-(2,4,5-triphenyl-3-furylester) (**12a**)

a) Aus 3.5 g (14 mmol) **1b** und 0.62 g (5.2 mmol) Phenyldiazomethan (**3e**)⁵⁾ in 50 ml Xylol bei Siedetemp., 1.5 h. Dann wurde bis zur vollendeten N₂-Entwicklung noch 0.5 h weitererhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der ölige Rückstand in der gerade noch genügenden Menge Ether gelöst. Nach 1 – 2 h hatten sich Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt und bei Raumtemp. mit Essigester fraktionierend gelöst wurden. Nach Absaugen des ungelösten Teils (vorwiegend Dimeres des Benzoylphenylketens (**2b**)) wurde das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es hinterblieben 0.41 g Kristalle von **12a**. Die etherische Mutterlauge wurde verdunstet, der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Methylenchlorid chromatographiert. Die erste Fraktion lieferte noch 0.97 g **12a** (insgesamt 49%), Schmp. 145 °C (aus Essigester/Petrolether).



Gef. C 82.8 H 5.03 Mol-Peak 312 entspr. [M – **5b**]

b) Aus 1.95 g (6.2 mmol) 2,4,5-Triphenyl-3(2H)-furanon (**11c**)³⁾ und 1.60 g (6.4 mmol) **1b** wie bei a). Das ölige Reaktionsprodukt wurde aus Ether kristallisiert. Ausb. 1.18 g (35%), IR-identisch mit dem oben beschriebenen **12a**.

2-Hydroxy-2,4,5-triphenyl-3(2H)-furanon (14a): Bei der Säulenchromatographie der Mutterlauge von **12a** nach a) wurden aus der zweiten Fraktion 30 mg **14a** gewonnen, Schmp. 191°C (aus Benzol), IR-identisch mit authent. **14a**³⁾.

(4-Methoxybenzoyl)(4-methoxyphenyl)essigsäure-[4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-3-furylester] (12b): Aus 4.65 g (15 mmol) **1c** und 0.616 g (5.2 mmol) **3e** in 80 ml Toluol bei Siedetemp., 1.5 h und bis zur vollendeten N₂-Entwicklung noch 0.5 h. Der ölige Abdampfrückstand wurde mit wenig Ether verrieben, wobei er kristallisierte. Ausb. 2.12 g **12b** (62%), Schmp. 149°C (aus Essigester/Petrolether).

C₄₁H₃₄O₈ (654.7) Ber. C 75.21 H 5.23

Gef. C 75.2 H 5.14 Mol-Peak 372 entspr. [M - 5c]

2-Hydroxy-4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-3(2H)-furanon (14b): Bei Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit 1.00 g (3.2 mmol) **1c** und 0.42 g (3.5 mmol) **3e** in 30 ml Toluol bei 100°C, 45 min, und Kieselgelsäulentrennung mit Chloroform/Essigester (10:1) wurden aus der ersten Fraktion 0.445 g (22%) **12b** und aus der zweiten Fraktion 0.153 g (11%) **14b** isoliert: Gelbe Kristalle vom Schmp. 193°C (aus Ethanol).

C₂₄H₂₀O₅ (388.4) Ber. C 74.21 H 5.19 Gef. C 74.4 H 5.04 Molmasse 388 (MS)

Literatur

- 1) J. Farkaš und Z. Flegelová, Tetrahedron Lett. **19**, 1591 (1971).
- 2) K. Fischer und K. Eichhorn, Publikation in Vorbereitung.
- 3) E. P. Kohler, F. H. Westheimer und M. Tisher, J. Am. Chem. Soc. **58**, 264 (1936).
- 4) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 5) Nach D. G. Farnum, J. Org. Chem. **28**, 870 (1963). Der Gehalt wurde in der ether. Lösung titrimetrisch gegen Benzoësäure bestimmt, die berechnete Menge Lösung mit Toluol verdünnt und der Ether weitgehend abgedampft.

[64/79]