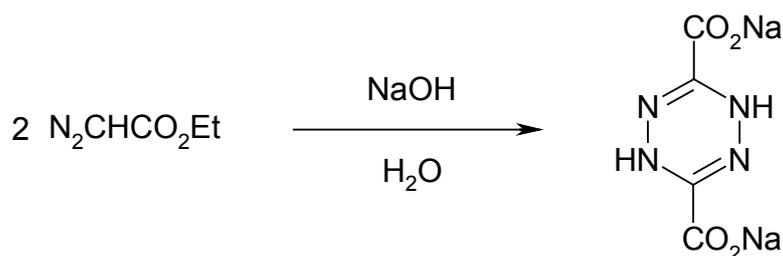


### 3,6 – Pyridazin – dicarbonsäure – dimethylester

**1.Stufe:** (06.-07.11.2000)

Reaktion:



Durchführung:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer legte man 14,21 g NaOH in 22,2 ml H<sub>2</sub>O vor und erhitze auf ca. 60°C. Unter Rühren tropfte man über 1,5 Stunden, langsam 8,88 g dunkel gelborange Ethyldiazoacetat – Lösung zu. Die Reaktionstemperatur stieg auf 70°C, die farblose NaOH – Lösung färbte sich braun und es fiel ein brauner Niederschlag aus. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, schüttet man es auf 88,8 ml 95%igen Ethanol. Der hellbraune Niederschlag wurde abgenutscht und mit etwas Diethylether gewaschen. Über Nacht lies man den Niederschlag Lufttrocknen.

Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

N <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> Et:	m = 8,88 g	M = 114 g/mol	n = 77,89 mmol
NaOH:	m = 14,21 g	M = 40 g/mol	n = 355,25 mmol
H <sub>2</sub> O:	V = 22,2 ml	M = 18 g/mol	
EtOH:	V = 88,8 ml	M = 46 g/mol	

Auswaage:

N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Na) <sub>2</sub> :	m = 6,97 g	M = 216 g/mol	n = 32,27 mmol
--	------------	---------------	----------------

Ausbeute:

$$32,27 \text{ mmol} / (77,89 \text{ mmol} / 2) * 100 \% = 82,86 \%$$

Literaturwert: 92 – 97 %

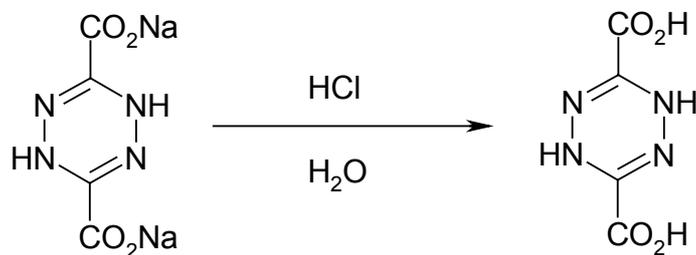
## Identifizierung:

IR:

1225 cm <sup>-1</sup>	=> C-O Bande
1445 cm <sup>-1</sup>	=> Alkan (Edukt)
1585 cm <sup>-1</sup>	=> -NH-
1640 cm <sup>-1</sup>	=> C=N
2110 cm <sup>-1</sup>	=> C=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup> (Edukt)
um 3930 cm <sup>-1</sup>	=> H <sub>2</sub> O

## **2.Stufe:** (07.-08.11.2000)

### Reaktion:



### Durchführung:

6,5 g N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub> in 7 ml H<sub>2</sub>O und 7,03 g Eis wurden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und mit einem Eis/NaCl Bad gekühlt. Unter Rühren tropfte man innerhalb von 45 Minuten 13,2 ml HCl konz. mittels eines Tropftrichters zu. Zu dem entstandenen leicht gelben Niederschlag gab man 1,8 ml Eiswasser und nutschte ab. Der Feststoff wurde in 17,6 ml Eiswasser 30 Minuten bei 0°C gerührt (Außenkühlung!), wieder abgenutscht und mit 1,8 ml Eiswasser nachgewaschen. Das Produkt wurde in einen Kolben gegeben und bis es vollständig trocken war an die Hochvakuumanlage (HV) gehängt. Man erhielt gelbes Pulver.

### Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Na) <sub>2</sub> :	m = 6,5 g	M = 216 g/mol	n = 30,09 mmol
HCl:	V = 13,2 ml	M = 36 g/mol	
H <sub>2</sub> O:	V(Ges.) ≈ 35,3 ml	M = 18 g/mol	

Auswaage:

N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> :	m = 2,63 g	M = 172 g/mol	n = 15,29 mmol
---	------------	---------------	----------------

Ausbeute:

$$15,29 \text{ mmol} / 30,09 \text{ mmol} * 100 \% = 50,81 \%$$

Literaturwert: 75 – 78 %

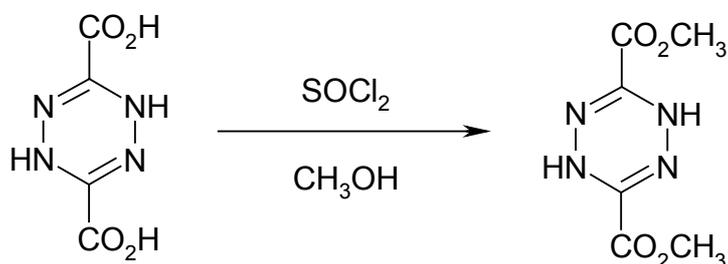
### Identifizierung:

IR:

1630  $\text{cm}^{-1}$                    => N,N disubstituiertes Amid  
1710  $\text{cm}^{-1}$                    => -COOH  
1850 – 3000  $\text{cm}^{-1}$          => C-N und N-N aus dem Ring  
3100 – 3700  $\text{cm}^{-1}$          => -OH  
=> entspricht Literaturangaben

### **3.Stufe:** (09. + 13.11.2000)

### Reaktion:



### Durchführung:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 16,2 ml trockenes MeOH mit einem Trockeneis/EtOH Bad auf  $-30^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter Rühren gab man 2,7 ml frisch destilliertes  $\text{SOCl}_2$  so langsam zu, dass die Innentemperatur nicht über  $-30^{\circ}\text{C}$  stieg. 2,5 g trockenes  $\text{N}_4\text{H}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  wurde in 18,2 ml trockenem MeOH suspendiert und in vier Portionen innerhalb von 30 Minuten zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Lösung war jetzt gelbbraun. Man lies das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und erwärmte anschließend auf  $35 - 40^{\circ}\text{C}$  Innentemperatur für 2 Stunden. Anschließend kühlte man mit einem Eisbad auf  $0^{\circ}\text{C}$  und nutschte den orangegelben Niederschlag ab. Dieser wurde noch mit 1,4 ml trockenem MeOH und 1,4 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Produkt wurde vollständig an der HV getrocknet.

### Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

$\text{N}_4\text{H}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ :	m = 2,5 g	M = 172 g/mol	n = 14,53 mmol
$\text{SOCl}_2$ :	V = 2,7 ml	M = 118 g/mol	
MeOH:	V(Ges.) = 35,8 ml	M = 32 g/mol	
$\text{Et}_2\text{O}$ :	V = 1,4 ml	M = 74 g/mol	

Auswaage:

$\text{N}_4\text{H}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ :	m = 1,60 g	M = 200 g/mol	n = 8,00 mmol
--	------------	---------------	---------------

Ausbeute:

$8,00 \text{ mmol} / 14,53 \text{ mmol} * 100 \% = 55,06 \%$

Literaturwert: 56 – 61 %

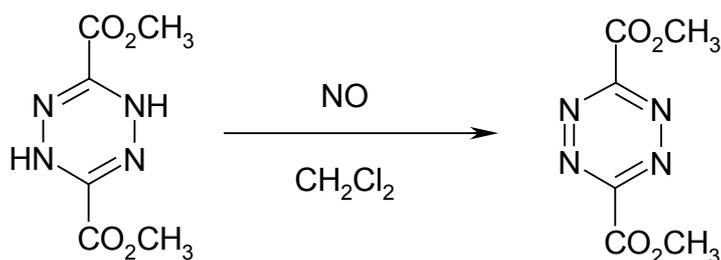
### Identifizierung:

NMR: (60 MHz / CDCl<sub>3</sub> / TMS)  
3,90 ppm (s) => -CH<sub>3</sub> an COO-  
7,25 ppm (s) => CHCl<sub>3</sub>  
7,48 ppm (s) => aromatische -NH-  
=> entspricht Literaturangaben

IR:  
1630 cm<sup>-1</sup> => N,N disubstituiertes Amid  
1720 cm<sup>-1</sup> => Aryl-Ester oder Imid  
1740 cm<sup>-1</sup> => gesättigter Ester oder Imid  
2970 cm<sup>-1</sup> => -CH<sub>3</sub>  
3250 cm<sup>-1</sup>, 3350 cm<sup>-1</sup> => -OH (Edukt)  
=> entspricht Literaturangaben

### **4.Stufe:** (14.11.2000)

#### Reaktion:



#### Durchführung:

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden unter Rühren 15 ml 6N NaNO<sub>2</sub> langsam zu 9,4 ml HCl konz. getropft. Dabei entstanden braune NO – Gase die mittels eines Stickstoffstroms in eine zweiten 100 ml Dreihalskolben geleitet wurden. In diesem durch ein Eisbad gekühlten Dreihalskolben mit Überdruckventil wurden die NO – Gase durch eine Lösung aus 1,50 g N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub> in 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geleitet. Das gerührte Reaktionsgemisch wechselte die Farbe von orange nach hellrot. Das Rühren wurde für 1,5 Stunden fortgesetzt, während man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen lies. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Man erhielt ein hellroten kristallinen Feststoff.

#### Ausbeute:

Eingesetzte Mengen:

N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> :	m = 1,50 g	M = 200 g/mol	n = 7,50 mmol
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :	V = 60 ml	M = 84 g/mol	
HCl konz.:	V = 9,4 ml	M = 36 g/mol	
NaNO <sub>2</sub> :	V = 15 ml	M = 69 g/mol	

Auswaage:

$N_4C_2(CO_2Me)_2$ :  $m = 1,05 \text{ g}$   $M = 198 \text{ g/mol}$   $n = 5,30 \text{ mmol}$

Ausbeute:

$5,30 \text{ mmol} / 7,50 \text{ mmol} * 100 \% = 70,67 \%$

Literaturwert: 100 %

### Identifizierung:

NMR: (60 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)

4,20 ppm (s)  $\Rightarrow$   $-CH_3$  an  $COO-$

$\Rightarrow$  entspricht Literaturangaben

IR:

$1082 - 1385 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  C-O Banden

$1752 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  Imid

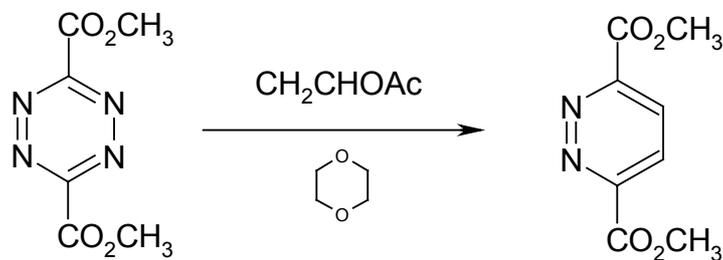
$2970 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$   $-CH_3$

$912, 960, 1445 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  laut Vorschrift

$\Rightarrow$  entspricht Literaturangaben

### **5.Stufe:** (15.-16.11.2000)

#### Reaktion:



#### Durchführung:

950 mg  $N_4C_2(CO_2Me)_2$  wurden mit 18,8 ml Dioxan in einen 100 ml Rundkolben gegeben und unter Rühren langsam mit 3,76 ml frisch destilliertem Vinylacetat versetzt. Dabei entstand Stickstoff, der rote Feststoff löste sich und die Lösung entfärbte sich nach klar orange. Nach circa 15 Minuten war die Lösung fast farblos, während sich ein hellgelber Niederschlag gebildet hatte. Man lies über Nacht stehen und rotierte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der hellgelbe Niederschlag blieb zurück.

### Ausbeute:

#### Eingesetzte Mengen:

$N_4C_2(CO_2Me)_2$ :	$m = 0,95 \text{ g}$	$M = 198 \text{ g/mol}$	$n = 4,80 \text{ mmol}$
Dioxan $C_4H_8O_2$ :	$V = 18,8 \text{ ml}$	$M = 88 \text{ g/mol}$	
$CH_2CHOAc$ :	$V = 3,76 \text{ ml}$	$M = 58 \text{ g/mol}$	

#### Auswaage:

$N_2C_4H_2(CO_2Me)_2$ :	<b><math>m = 0,92 \text{ g}</math></b>	$M = 196 \text{ g/mol}$	$n = 4,69 \text{ mmol}$
-------------------------	--	-------------------------	-------------------------

#### Ausbeute:

$4,69 \text{ mmol} / 4,80 \text{ mmol} * 100 \% = 97,71 \%$

Literaturwert: 100 %

### Identifizierung:

NMR: (60 MHz /  $CDCl_3$  / TMS)

4,12 ppm (s)  $\Rightarrow$   $-CH_3$  an  $COO-$

8,33 ppm (s)  $\Rightarrow$  schlecht aufgelöste aromatische C-H (2x)

$\Rightarrow$  entspricht Vergleichsspektrum von Doris Brandl

IR:

$830 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  2 benachbarte aromatische C-H

$1050 - 1300 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  C-O Banden

$1730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1750 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$  Imid

$2970 \text{ cm}^{-1}$   $\Rightarrow$   $-CH_3$

### **Literatur:**

- J.Org.Chem., Vol. 50, No. 25, 1985, 5377 – 5379
- Chem.Ber., 98, 1965, 1435 – 1445