

mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 82–87°/12 Torr destillieren 8 g VI (entspr. 43 % d. Th.). n_D^{20} 1.4824 (Lit.^{4,6}): 1.4814 bis 1.4825). Das IR-Spektrum weist die Substanz als ein *cis-trans*-Isomerengemisch des Cycloundecens mit überwiegender *trans*-Gehalt^{4,6} aus.

C₁₁H₂₀ (164.3) Ber. C 86.76 H 13.24 Gef. C 86.74 H 13.02

RUDOLF HÜTTEL, WALTER SCHWARZ¹⁾ und FRITZ WUNSCH²⁾ Über Di- und Tri-pyrazolyl-carbinole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Darstellung einiger Di- und Tri-pyrazolyl-carbinole wird beschrieben.
Diese Verbindungen neigen nicht zur Wasserabspaltung unter Methenbildung;
ihre Lösungen in Säuren sind farblos.

Di- und Tri-pyrryl-carbinole sind — soweit wir wissen — nicht beständig und gehen durch Wasserabspaltung in die farbigen Pyrromethene, in saurer Lösung in die tiefer farbigen Methensalze über^{3,4}). Nach K. J. BRUNINGS und A. H. CORWIN⁵⁾ sind jedoch Bis-[*N*-methyl-pyrryl]-carbinole noch bei pH 3.5–4 existenzfähig, in stärker saurer Lösung bilden aber auch sie farbige Methensalze.

Wir haben mit Hilfe der unlängst beschriebenen *N*-Methyl-pyrazolyl-lithium-Verbindungen⁶⁾ die folgenden *N*-Methyl-pyrazolyl-carbinole dargestellt und auf ihre Fähigkeit untersucht, in farbige Methenverbindungen oder farbige Salze überzugehen.

N-Methyl-pyrazolyl-carbinole

Verbindung	Schmp. °C	UV-Spektrum				Lösungsfarbe in	
		in Äthanol		i. konz. H ₂ SO ₄		Eisessig	H ₂ SO ₄
		m μ	log ϵ	m μ	log ϵ		
Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol	97.5–99	222.5	3.95	222.5 (317.5)	3.99 (1.99)	farbl.	farbl.
Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	107–107.5	217.5	4.09	226.0	4.12	farbl.	farbl.
Phenyl-bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	175	265.0	3.44	253.0	3.42	farbl.	farbl.
Tris-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	205	217.5	4.26	225.0	4.18	farbl.	farbl.
Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol	136	219.0	4.20	227.5	4.25	farbl.	farbl.
Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol ⁶⁾	163	265.0	2.51	440.0	4.44	farbl.	orange
		259.0	2.64	370.0	4.37		
		254.0	2.55	270.5	3.55		
		264.0	2.63	292.5	4.10	farbl.	fast farbl.
		257.5	2.71	226.0	4.17		
		252.5	2.65				

¹⁾ Dissertat. Univ. München, 1961.

²⁾ Diplomarb. Univ. München, 1958.

³⁾ A. TREIBS, E. HERRMANN, E. MEISSNER und A. KUHN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 183 [1957].

⁴⁾ A. TREIBS und K. HINTERMEIER, Liebigs Ann. Chem. **605**, 35 [1957].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 [1942].

⁶⁾ R. HÜTTEL und M. E. SCHÖN, Liebigs Ann. Chem. **625**, 55 [1959].

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei den Pyrazolyl-carbinolen keine Tendenz zur Wasserabspaltung bzw. Bildung farbiger Kationen besteht. Ursache hierfür ist wohl die im Vergleich zu den Pyrrolderivaten weniger günstige Mesomeriestabilisierung des Methen-Kations.

J. P. WIBAUT und P. PH. H. L. OTTO⁷⁾ haben festgestellt, daß Tripyridyl-carbinole nicht nur schwache Basen, sondern auch sehr schwache Säuren sind und im Gegensatz zum Triphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure keine farbigen Lösungen bilden. Wir schließen daraus, daß auch bei unseren Substanzen der Elektronensog des zweiten N-Atoms im Pyrazolring, der ein „Pyridinstickstoff“ ist, den Unterschied gegenüber den Pyrrolderivaten bedingt.

Beim Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]- und Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol ist kein wesentlicher Unterschied der Spektren in Eisessig und in Äthanol zu erwarten. In konz. Schwefelsäure zeigt nur das 4-Isomere die orangegelbe Farbe des Carboniumions (das Maximum der langwelligsten Bande liegt ganz in der Nähe derjenigen des Diphenylcarbinols in konz. Schwefelsäure (442 m μ , log ϵ = 4.74⁸⁾), das 5-Isomere löst sich in diesem Reagenz fast farblos auf; im UV-Spektrum beobachtet man eine vergleichsweise geringfügige bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden und einen Extinktionsanstieg. Dieses verschiedene Verhalten geht auf die gleiche Ursache zurück wie bei den α -, β - und γ -Pyridyl-diphenyl-carbinolen⁷⁾, nämlich auf die größere Nucleophilie der 4-Stellung des Pyrazols im Vergleich zum C-Atom 5, die auch im reaktiven Verhalten, z. B. bei der Bromierung⁹⁾, zum Ausdruck kommt.

Diese Arbeit wurde durch Sachmittel aus dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gefördert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung von Pyrazol, 1-Methyl-pyrazol, 1-Methyl-4-brom-pyrazol und der *N*-Methyl-pyrazolyl-lithium-Verbindungen vgl. I. c.⁶⁾

Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol

a) Man läßt 2.82 g *1-Methyl-4-brom-pyrazol* (17.5 mMol) in 30 ccm absol. Äther bei -10° während 20 Min. tropfenweise mit 13.3 ccm einer 1.31-molaren äther. *n*-Butyllithium-Lösung (17.5 mMol) reagieren. Das Gemisch wird noch 2 1/2 Stdn. gerührt, dann fügt man bei 0° innerhalb von 30 Min. unter Rühren eine Lösung von 1.54 g *1-Methyl-pyrazol-aldehyd-(4)*¹⁰⁾ (14 mMol) in 40 ccm absol. Äther zu. Der entstehende, schwach gelbe Niederschlag wird noch 1 1/2 Stdn. weitergerührt, nach 12 Stdn. von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit absol. Äther gewaschen und schließlich mit 15 ccm einer konz., eiskalten Ammoniumchloridlösung unter kräftigem Schütteln hydrolysiert. Die wäßrige Lösung schüttelt man 5 mal mit je 50 ccm Methylenchlorid aus. Nach dem Trocknen der Extrakte wird das Lösungsmittel verdampft und der ölige Rückstand durch Anreiben mit Benzol/Äther im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man farblose

7) *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **77**, 1048 [1958].

8) G. BRANCH und H. WALBA, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1564 [1954].

9) R. HÜTTEL, H. WAGNER und P. JOCHUM, *Liebigs Ann. Chem.* **593**, 179 [1953].

10) I. L. FINAR und G. H. LORD, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 3314.

Nadeln, Schmp. 97.5–99°. Reinausbeute 0.94 g (35% d. Th.). Das Carbinol ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther gut löslich.

$C_9H_{12}N_4O$ (192.2) Ber. C 56.24 H 6.30 N 29.15

Gef. C 56.42 H 6.61 N 29.09 Mol.-Gew. 201.5 (nach RAST)

b) Einer Lösung von *1-Methyl-pyrazolyl-(4)-lithium*, die man aus 12.08 g (75 mMol) *1-Methyl-4-brom-pyrazol* wie vorstehend erhalten hat, läßt man nach 2stdg. Rühren bei 0° eine Lösung von 2.22 g *Ameisensäure-äthylester* (30 mMol) in 40 ccm absol. Äther im Verlauf von 1 Stde. zutropfen. Nachdem man noch 2 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen hat, wird der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser zerlegt und wie vorstehend aufgearbeitet. Reinausbeute an *Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol* 18% d. Th.

Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol: Einer Mischung aus 8.21 g *1-Methyl-pyrazol* (100 mMol) in 150 ccm Äther und 100 mMol *n-Butyllithium* in 69 ccm Äther läßt man nach 2stdg. Rühren bei –20° eine Lösung von 2.41 g *Ameisensäure-äthylester* (32.5 mMol) in 40 ccm absol. Äther im Laufe von 1 1/2 Stdn. zutropfen. Anschließend wird noch 1 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Der dekantierte farblose Niederschlag wird mit Wasser zerlegt, die entstehende klare Lösung 18 Stdn. mit Methylenchlorid erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der zähe braune Rückstand wiederholt mit Petroläther digeriert und dann mit absol. Äther zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther erhält man farblose Würfel vom Schmp. 107–107.5°. Ausb. 51% d. Th. Die Substanz ist gut löslich in Wasser, Alkohol, Benzol oder Äther, unlöslich in Petroläther.

$C_9H_{12}N_4O$ (192.2) Ber. C 56.24 H 6.30 N 29.15

Gef. C 56.32 H 6.51 N 29.14 Mol.-Gew. 200.0 (nach RAST)

Phenyl-bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol wird aus 8.21 g *1-Methyl-pyrazol* (100 mMol), 100 mMol *n-Butyllithium* und 5.5 g (39 mMol) frisch destilliertem *Benzoylchlorid* dargestellt. Farblose Plättchen (3 mal aus Benzol), Schmp. 175°.

$C_{15}H_{16}N_4O$ (268.3) Ber. C 67.27 H 6.02 N 20.88 Gef. C 67.32 H 6.06 N 21.13

Tris-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol wird aus 8.2 g (100 mMol) *1-Methyl-pyrazol*, 100 mMol *n-Butyllithium* und 4.5 g (35 mMol) *Diäthylcarbonat* erhalten. Mehrmaliges Umlösen aus Benzol liefert 2.3 g (26% d. Th.) reine, in Nadeln kristallisierende Substanz, die bei 205° schmilzt. Sie ist in Benzol, Äther oder Eisessig leicht löslich.

$C_{13}H_{16}N_6O$ (272.3) Ber. C 57.33 H 5.78 N 30.90 Gef. C 57.37 H 5.78 N 30.84

Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol: Aus 16.1 g *1-Methyl-4-brom-pyrazol* (100 mMol), 100 mMol *n-Butyllithium* und 14.56 g *Benzophenon* (80 mMol) erhält man nach Umkristallisieren aus Methanol farblose, speckglänzende Würfel vom Schmp. 136°. Ausb. 15.6 g (74% d. Th.).

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. N 10.60 Gef. N 10.48

Aus der Mutterlage kristallisieren bei weiterem Einengen feine, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 163°. Es handelt sich um das schon früher dargestellte *Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol*⁶⁾. Ausb. 2% d. Th. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem älteren Präparat zeigt keine Depression.